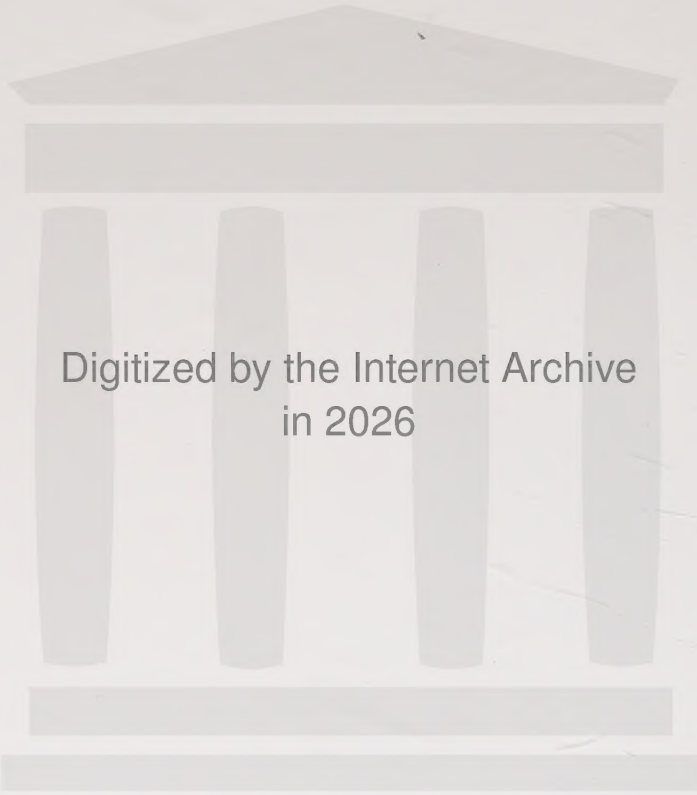


*Untersuchung des Einflusses von
Phasenumwandlungen
auf die Lichtstreuung in Kristallen*

Wolf-Dieter Rabe

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen des Einflusses von Phasenumwandlungen
auf die Lichtstreuung in Kristallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wolf-Dieter Rabe
aus Kempten

1975



1. Berichterstatter: Professor Dr. K. Stierstatt
2. Berichterstatter: Professor Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1975

Meinen Eltern gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

	EINLEITUNG	1
I	Zur Theorie der Phasenumwandlungen	5
II	Zur Theorie der Streuexperimente	13
1.	Aufbau eines Streuexperimentes und Erhaltungssätze beim Streuprozess	13
2.	Die Messgrößen einfach- und doppelt-differentieller Streuquerschnitt	15
3.	Abhängigkeit der gestreuten Leistung und Energieverteilung vom Produkt $k \cdot f$ aus Betrag des beim Streuprozess übertragenen Impulses $\vec{k}$ und Korrelationslänge f	18
4.	Berechnung der Leistung des elastisch gestreuten Lichtes	22
4.1.	Berechnung der Leistung bei Streuung an einem Teilchensystem	22
4.2.	Berechnung der Leistung bei Streuung in einem Kontinuum	25
5.	Zur Ankopplung der einfallenden Welle an das Streumedium	28
5.1.	Lichtstreuung in Gasen und Flüssigkeiten	28
5.2.	Streuung in magnetischen Systemen	28
5.3.	Bläschenmodell: Streuung der Lichtwelle an Dichteschwankungen infolge von Schwankungen der Magnetisierung	30
III.	Zusammenfassung von Kristalldaten und physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialien	32
1.	<u>Yttriumeisengranat</u> ($Y_3Fe_5O_{12}$)	32
1.1.	Kristallaufbau und -struktur	32

1.2.	Magnetische Struktur und magnetische Eigenschaften	34
1.3.	Optische Eigenschaften	36
2.	<u>Eisenborat</u> (FeBO_3)	38
2.1.	Kristallaufbau und -struktur	38
2.2.	Magnetischer Aufbau und magnetische Eigenschaften	39
2.3.	Optische Eigenschaften	40
3.	<u>Mangandifluorid</u> (MnF_2)	41
3.1.	Kristallaufbau und -struktur	41
3.2.	Magnetischer Aufbau	42
4.	<u>Siliziumdioxid</u> (Quarz, SiO_2)	43
4.1.	Kristallaufbau und -struktur	43
4.1.1.	in der α -Phase	43
4.1.2.	in der β -Phase	43
IV.	Experimentelle Untersuchungen	46
1.	<u>Yttriumeisengranat</u> $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	46
1.1.	Voruntersuchungen und Präparation der Kristalle	46
1.1.1.	Ramanstreuung in Reflexion	46
1.1.2.	Röntgenaufnahmen nach dem Laue-Verfahren zur Kontrolle der Kristallgüte und der Orientierungen	48
1.1.3.	Kristallproben für die optischen Untersuchungen	49
1.2.	Thermostatisierung der Proben und Temperaturmessung	50
1.2.1.	Thermostat	50
1.2.2.	Temperaturmessung	53
1.2.3.	Temperatursteuerung	53
1.2.4.	Eichung der Temperatur im Thermostaten durch Bestimmung der komplexen Suszeptibilität	54

1.3.	Messung des einfach-differentiellen Streuquerschnitts bei 632,8 nm Erregung	56
1.3.1.	Optischer Aufbau zur Durchführung der Messungen	56
1.3.2.	Elektronischer Aufbau zur Bestimmung der Meßgrößen	59
1.3.3.	Messungen der elastisch gestreuten Lichtleistung	61
1.4.	Messung des einfach-differentiellen Streuquerschnitts bei infraroter He-Ne-Lasererregung (1150 nm)	65
1.4.1.	Optischer Aufbau zur Durchführung der Messungen	65
1.4.2.	Elektronischer Aufbau zur Bestimmung der Meßgrößen	67
1.4.3.	Messungen der elastisch gestreuten Lichtleistung	70
2.	<u>Eisenborat</u> FeBO_3	72
2.1.	Vorzüge von Eisenboratkristallen für Lichtstreuexperimente	72
2.2.	Herstellung von Eisenborat-Einkristallen	73
2.3.	Voruntersuchungen und Auswahl der Kristalle	74
2.4.	Lichtstreuung in der Umgebung der Umwandlungstemperatur (Rayleigh-Streuung)	75
2.4.1.	Temperiereinrichtung zur Messung der Lichtstreuung in der Nähe von T_c	75
2.4.2.	Optischer Aufbau zur Messung der elastischen Lichtstreuung nahe T_c	77
2.4.3.	Elektronischer Aufbau zur Registrierung der Streustrahlung	79
2.4.4.	Messungen der elastisch gestreuten Lichtleistung in der Umgebung der Phasenumwandlungstemperatur	79
2.5.	Messung des doppelt-differentiellen Streuquerschnittes an Eisenborat als Funktion der Temperatur (Ramanstreuung)	84
2.5.1.	Kryostat, Erzeugung von Temperaturen zwischen 4,2 und 300 K	84
2.5.2.	Bestimmung der Proben temperatur	87

2.5.3.	Optischer Aufbau zur Durchführung von Ramanmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur	88
2.5.4.	Versuchsaufbau zur Durchführung der Streuexperimente im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 K	90
2.5.5.	Ramanmessungen und Diskussion der Meßergebnisse	91
2.5.5.1.	Ramanspektren von Eisenborat bei verschiedenen Temperaturen	91
2.5.5.2.	Energie der Zweimagnonenbande als Funktion der Temperatur	100
2.5.5.3.	Phononenenergie als Funktion der Temperatur	104
2.5.5.4.	Phononenhalfwertsbreite als Funktion der Temperatur	108
2.5.5.5.	Messungen der inelastisch gestreuten Lichtleistungen	109
3.	<u>Mangandifluorid</u> MnF_2	112
	Messungen der Leistung des elastisch an MnF_2 gestreuten Lichtes in der Umgebung der Phasenumwandlungstemperatur	112
4.	<u>Quarz</u> SiO_2	114
4.1.	Frühere Lichtstreuexperimente an SiO_2 -Kristallen	114
4.2.	Versuchsaufbau zur Messung der "kritischen Opaleszenz" beim α - β Phasenübergang von Quarz	116
4.3.	Homogenität und Konstanz der Temperatur im Kristall nahe der Umwandlungstemperatur und experimentelle Kontrolle der Kristalltemperatur	118
4.4.	Untersuchungen der elastischen Lichtstreuung und Meßergebnisse	123
4.4.1.	Messungen der Leistung im Streuvolumen um den Laserstrahl	123
4.4.2.	Abhängigkeit der gestreuten Leistung vom Winkel zwischen Einstrahl- und Beobachtungsrichtung	127
4.4.3.	Streuleistung verschiedener Volumina des Kristalls bei $x(\text{bc})y$ Streugeometrie	129

V.	Schlußbetrachtung über die elastische Lichtstreuung in Festkörpern nahe ihrer kritischen Temperaturen. Theoretische Vorhersagen und experimentelle Ergebnisse	131
1.	Zur Deutung der Streulichtmessungen in der Um- gebung der magnetischen Phasenumwandlungspunkte von Yttriumeisengranat, Eisenborat und Mangan- difluorid	134
2.	Zur Deutung der elastischen "kritischen" Streuung in Quarz bei der α - β Phasenumwandlung	137
	ZUSAMMENFASSUNG	142
	LITERATURVERZEICHNIS	146

E I N L E I T U N G

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Lichtstreuexperimente an Systemen durchzuführen, die im untersuchten Temperaturintervall eine Phasenumwandlung aufweisen. Es wurden sowohl Messungen des einfach- als auch des doppelt-differentiellen Streuquerschnittes an den drei magnetischen Substanzen Yttrium-eisengranat, Eisenborat und Mangandifluorid, sowie an Quarz, der im untersuchten Temperaturbereich eine kristallographische Phasenumwandlung erfährt, durchgeführt. Besondere Aufmerksamkeit wurde bei den Untersuchungen der Frage nach dem Auftreten von kritischen Phänomenen, wie man sie in der unmittelbaren Umgebung der kritischen Temperatur erwarten kann, gewidmet.

Die Frage nach dem Auftreten von kritischer Lichtstreuung bei Phasenübergängen von zweiter Ordnung in Festkörpern wird seit langer Zeit in der Literatur behandelt (siehe z.B. (1)-(12)). Berechnungen des Streuquerschnittes als Funktion der Temperatur ergaben ein Anwachsen der elastischen Lichtstreuung in der Umgebung der kritischen Temperatur, welches als kritische Opaleszenz in Festkörpern gedeutet wurde. Zu diesem theoretisch vorhergesagten Effekt gibt es nur wenige Experimente. Messungen der elastischen Lichtstreuung, z.B. von Iakovlev (13)-(15), Shapiro und Cummins (16), (17) bei kristallographischen Phasenumwandlungen, Steigmeier (18), (19), Lyons (20) bei ferroelektrischen Phasenumwandlungen, Khashkhozev et al. (21), Khashkhozev (22), Buklisch (23) bei magnetischen Phasenumwandlungen lieferten in der Umgebung der kritischen Temperatur

entweder keine Steigerung der gestreuten Lichtleistung oder Veränderungen, die durch spätere Experimente bzw. Überlegungen anderen Streumechanismen als der Streuung an Fluktuationen des Ordnungsparameters zugeordnet werden konnten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte zunächst untersucht werden, ob sich in der Umgebung eines magnetischen Phasenüberganges ein Anwachsen der elastischen Lichtstreuung nachweisen läßt, wie es aus den theoretischen Überlegungen (z.B. Ginzburg (1), (3)-(5)) folgt. Als magnetisches Probenmaterial wurden zunächst sehr reine Yttriumeisengranat-Einkristalle, wegen der hohen Phasenumwandlungstemperatur und der dadurch erreichbaren kleinen Werte von $\varepsilon = |(T-T_c)/T_c|$ sowie der besonderen Reinheit des Halbedelsteinmaterials gewählt (siehe Abschnitt III.1. und IV.1). Die Lichtstreuexperimente wurden mit verschiedenen experimentellen Techniken durchgeführt. Die Meßergebnisse zeigten, daß ein Anwachsen der elastischen Lichtstreuung bei der kritischen Temperatur T_c mit den verwendeten Apparaturen nicht nachweisbar ist. Aus diesen Ergebnissen resultierte die Frage, ob das Fehlen von kritischer Lichtstreuung spezifisch für die untersuchte Substanz oder die Meßmethode oder sogar allgemein zutreffend für die elastische Lichtstreuung an magnetischen Phasenübergängen von zweiter Ordnung in Festkörpern ist. Um diese Frage zu klären wurden elastische Lichtstreuexperimente an zwei weiteren Substanzen an Mangandifluorid (siehe Abschnitt III.3. und IV.3), sowie an Eisenborat (siehe Abschnitt III.2. und IV.2) durchgeführt

und die experimentellen Techniken auch auf die Registrierung der quasi-elastischen Streuung, durch Abtasten der Rayleigh-Linie und ihrer Umgebung (siehe Abschnitt IV.2.5.), sowie auf die inelastische Streuung ausgedehnt. Dabei eignet sich besonders die Substanz Eisenborat zur Untersuchung der Lichtstreuung (siehe Abschnitt IV.2.1.). Alle durchgeführten Experimente zeigen, daß die Fluktuationen des Ordnungsparameters bei magnetischen Phasenumwandlungen nicht, wie aus theoretischen Überlegungen folgt, zu einem beobachtbaren Anwachsen der elastischen Lichtstreuung beziehungsweise zu beobachtbaren Veränderungen in der quasielastischen Streuung führen. Aus dem Fehlen von kritischer Lichtstreuung an magnetischen Phasenumwandlungspunkten können Rückschlüsse auf die magnetoelastischen Wechselwirkungen in den untersuchten Kristallen gezogen werden (siehe Abschnitt V.1.).

Bei den Messungen der inelastischen Streuung an Eisenborat (Abschnitt IV.2.5.5.) tritt Lichtstreuung an magnetischen Elementaranregungen auf (Zweimagnonenbande). Das Temperaturverhalten der Zweimagnonenbande und der Phononen geben Hinweise auf eine Kopplung zwischen den elastischen und magnetischen Eigenschaften der Substanz.

Detaillierte Messungen der Lichtstreuung an Quarz in der Nähe der kristallographischen α - β -Phasenumwandlung zeigen schließlich ein enormes Anwachsen der elastisch gestreuten Lichtleistung für Temperaturen innerhalb des Bereiches $|(T-T_c)/T_c| \lesssim 10^{-4}$ um die Umwandlungstemperatur $T_c = 846$ K. Aus den Experimenten

folgt weiterhin, daß eine Zunahme des Streulichtes bei T_c nur für eine Kombination bestimmter Fortpflanzungs- und Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichtes im Kristall auftritt. Auch bei Quarz ist die intensive Lichtstreuung am Phasenumwandlungspunkt keine kritische Opaleszenz im Sinne der Ginzburg'schen Theorie ((1),(3)-(5)). Es findet in der Umgebung der Umwandlungstemperatur keine verstärkte Streuung an Fluktuationen des Ordnungsparameters statt, sondern an der Grenzfläche zwischen zwei nebeneinander koexistierenden, verschiedenen Phasen (siehe Abschnitt V.2.).

I. ZUR THEORIE DER PHASENUMWANDLUNGEN

Kontinuierliche oder Phasenumwandlungen von zweiter Ordnung sind dadurch ausgezeichnet, daß bei der kritischen Temperatur zwei Phasen nebeneinander koexistieren, zwischen denen keine Grenzflächenenergie besteht und die auch bezüglich einiger anderer Eigenschaften, z.B. dem spezifischen Volumen, ununterscheidbar sind. Für jede solche Phasenumwandlung läßt sich ein Ordnungsparameter angeben, der den Ordnungszustand des Systems widerspiegelt und der als Funktion der Temperatur, ähnlich einer Brillouin-Funktion, gegen Null geht, sobald man sich von der Tieftemperaturphase dem Umwandlungspunkt nähert. Bei magnetischen Phasenumwandlungen ist der Ordnungsparameter die spontane Magnetisierung, bei Gas-Flüssigkeitsumwandlungen die Dichtedifferenz ($\rho - \rho_c$), wobei ρ_c für die Dichte am Umwandlungspunkt steht. Bei der in Abschnitt IV.4. untersuchten kristallographischen Phasenumwandlung von Quarz ist der Drehwinkel des SiO_4 Tetraeders der Ordnungsparameter (siehe Abschnitt III.4.). Eine ausführliche Behandlung der kontinuierlichen Phasenumwandlungen und der mit ihnen verbundenen physikalischen Erscheinungen wurde z.B. von Fisher (24), Kadanoff (25), Münster (26) und Stierstadt (27),(28) durchgeführt.

Nach Landau (29) läßt sich das thermodynamische Potential, z.B. das Gibbs'sche Potential G , das eine Funktion der unabhängigen Variablen Temperatur T , Druck P und Magnetfeld H ist, also $G = G(T, P, H)$, in der Nähe der kritischen Temperatur bei kontinuierlichen Phasenumwandlungen als Taylorreihe nach Potenzen

des Ordnungsparameters entwickeln. Für eine magnetische Umwandlung lautet die Entwicklung des thermodynamischen Potentials dann (siehe z.B. (25))

$$G = G_0(T) + a(T) [M(r)]^2 + b(T) [M(r)]^4 + c(T) [\nabla M(r)]^2 + \dots \quad (I.1.)$$

$$+ \vec{M}(r) \cdot \vec{H}(r) \quad , \quad \quad$$

wobei $G_0(T)$ der von der Magnetisierung unabhängige Teil des Potentials ist und a, b, c temperaturabhängige Koeffizienten darstellen. Die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung M und des äußeren Feldes H vom Ort wird durch die Bezeichnung $M(r)$ und $H(r)$ angedeutet.

Ungerade Potenzen von $M(r)$ kommen aus Symmetriegründen nicht vor (das Potential muß unabhängig vom Vorzeichen der Magnetisierung sein), höhere Potenzen in der Entwicklung sind vernachlässigbar, da angenommen wird, daß nahe T_c die Magnetisierung $M(r) \ll 1$ ist.

Für den Gleichgewichtsfall muß das thermodynamische Potential als Funktion von M ein Minimum aufweisen (d.h., $\frac{\partial G}{\partial M} = 0$, $\frac{\partial^2 G}{\partial M^2} > 0$). Aus dieser Voraussetzung und der physikalischen Bedingung $M = 0$ für Temperaturen oberhalb der Umwandlungstemperatur ($T > T_c$) und $M \neq 0$ für $T < T_c$, erhält man als einfachste Möglichkeit für die Koeffizienten

$$a(T) = a_0 (T - T_c); \quad b(T) = b_0; \quad c(T) = c_0 \quad \text{mit} \quad a_0, b_0, c_0 > 0$$

und unabhängig von der Temperatur.

Aus dem thermodynamischen Potential (Gl. (I.1.)) mit den eben gewonnenen Koeffizienten erhält man für die Temperaturabhängigkeit von physikalischen Eigenschaften X_i , die sich durch Differentiation des Potentials nach den unabhängigen Variablen ergeben, einfache Potenzgesetze der Form $X_i = X_{i0} \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{\alpha_i}$ mit für die Eigenschaft X_i charakteristischen Exponenten α_i .

Ein Vergleich des nach der Landau-Theorie berechneten Temperaturverhaltens mit dem aus Experimenten ermittelten liefert Abweichungen zwischen Theorie und Experiment, die auf der Annahme der Landau-Theorie beruhen, daß $M(r)$ in der Umgebung der Phasenumwandlungstemperatur sehr klein wird. Diese Voraussetzung stimmt nur bei makroskopischer Betrachtungsweise, wenn $M(r)$ als räumlicher oder zeitlicher Mittelwert angesehen wird. Die momentanen und lokalen Werte des Ordnungsparameters sind, wegen der thermischen Bewegung der Teilchen, spontanen Schwankungen unterworfen. Daß die Schwankungsbereiche gerade am Phasenumwandlungspunkt besonders groß und langlebig werden, folgt aus dem Verschwinden der Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen bei der kritischen Temperatur. Befindet sich bei T_c in der Phase I ein Keim der Phase II, so kann sich um diesen Keim die Phase II auf Kosten der Phase I ungestört aufbauen, da sich die beiden Phasen in den wesentlichen Größen, wie z.B. der Entropie und dem spezifischen Volumen, nicht voneinander unterscheiden. Auf diese Weise erhält man aus der homogenen Phase I eine ebenfalls homogene Phase II, die erst wieder zerstört wird, wenn sich z.B. durch eine thermische Fluktuation, wieder ein Keim der Phase I in ihr bildet.

Das Anwachsen der Schwankungsbereiche bei kontinuierlichen Phasenumwandlungspunkten bedeutet, daß sich in den Systemen eine weitreichende Korrelation der Teilchen aufbaut. Die Reaktion eines einzelnen Teilchens auf eine Störung (z.B. das Verkippen eines Spins durch die thermische Bewegung) wirkt selbst wieder als Störung auf die umgebenden Teilchen, die sich genauso verhalten, als ob die ursprüngliche Störung an ihnen angreifen würde. Dadurch wird die Korrelation wesentlich weitreichender als die Wechselwirkungskräfte, durch die die Teilchen aneinander gekoppelt sind. Das angedeutete physikalische Verhalten kann durch die Korrelationsfunktion $G(r)$ beschrieben werden.

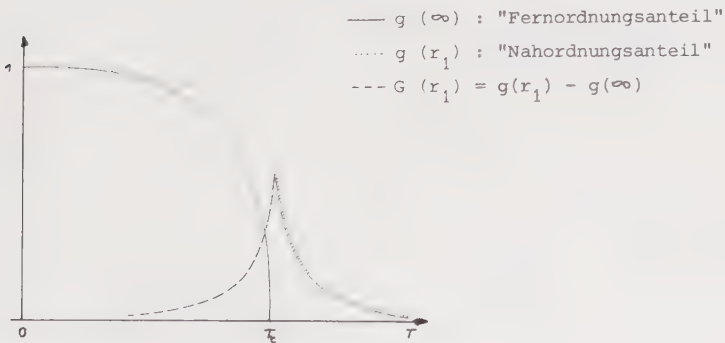
Für magnetische Systeme ist die orts- und zeitabhängige (dynamische-) Korrelationsfunktion $g(r, r', t, t')$ definiert als die Wahrscheinlichkeit mit der man am Ort r zur Zeit t einen Spin derselben Ausrichtung vorfindet, wie am Ort r' zur Zeit t' . Die statische Korrelationsfunktion $g(r, r')$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der zur gleichen Zeit in r und r' ein Spin derselben Ausrichtung auftritt. Wählt man, zur einfacheren Betrachtungsweise Bezugspunkt und -zeit $r' = 0$ und $t' = 0$, dann wird $g(r, t)$ proportional zum Erwartungswert des Produktes der Magnetisierungen am Ort r zur Zeit t und am Ort $r = 0$ zur Zeit $t = 0$

$$g(r, t) \sim \langle [M(r, t)] \cdot [M(0, 0)] \rangle \quad (I.2.)$$

Der numerische Wert der Korrelationsfunktion ist nicht nur, wie aus Gl.(I.2.) hervorgeht, r - und t -abhängig, sondern wird auch

von der Temperatur des Systems entscheidend beeinflusst. Zur Verdeutlichung ist in Abb. I.1 die Temperaturabhängigkeit der statischen Korrelationsfunktion $g(r)$ in einem magnetischen Festkörper (Phasenumwandlungstemperatur $T = T_c$) für zwei Werte von r dargestellt, ($r = r_1$, wobei r_1 die Größenordnung von wenigen Atomabständen repräsentiert, und $r \rightarrow \infty$). Für $T = 0$ K ist das Spinsystem vollständig ausgerichtet. Die Korrelationsfunktion $g(r)$ ist 1 für alle Werte von r . Bei höheren Temperaturen muß $g(r_1) > g(\infty)$ sein, da die Wahrscheinlichkeit in der Umgebung des Spins in $r = 0$ einen gleichgerichteten Spin zu finden größer ist als für weitere Entfernungen. Da $g(\infty) \sim \langle M(\infty) \cdot M(0) \rangle \sim$ zum Quadrat der spontanen Magnetisierung, geht diese Größe für $T \rightarrow T_c$ gegen Null. Die "Fernordnung" verschwindet am Umwandlungspunkt, während eine "Nahordnung" bei $r = r_1$ auch noch oberhalb von T_c besteht.

Abb. I.1 : Veränderung der Korrelationsfunktion mit der Temperatur
(für verschwindendes äußeres Magnetfeld, $H = 0$)



Zur Beschreibung des physikalischen Verhaltens eines Systems an seinem kontinuierlichen Phasenumwandlungspunkt dient $G(r,t)$, die Korrelationsfunktion der Schwankungen, welche aus der oben beschriebenen Funktion $g(r,t)$ durch Abziehen des "Fernordnungsanteiles" $g(\infty,t)$ hervorgeht. Dies entspricht bei den Magnetisierungen in Gl. (I.2) einer Subtraktion der Mittelwerte von den Momentanwerten

$$G(r,t) = g(r,t) - g(\infty,t) = \langle [M(r,t) - \langle M(r,t) \rangle] [M(0,0) - \langle M(0,0) \rangle] \rangle \quad (I.2a)$$

Der Temperaturverlauf der statischen Korrelationsfunktion $G(r_1)$ wird ebenfalls in Abb. I.1 wiedergegeben.

In der dynamischen Korrelationsfunktion $G(r,t)$ steckt die (temperaturabhängige) raum-zeitliche Struktur der Schwankungen. Die räumliche Ausdehnung eines Schwankungsbereiches (Durchmesser 2ξ) wird durch die Korrelationslänge ξ beschrieben, wobei nach der Entfernung ξ die Korrelation auf den e-ten Teil abgefallen ist. Die Lebensdauer eines Schwankungsbereiches, d.h. diejenige Zeit, nach welcher die Korrelation auf den e-ten Teil abgefallen ist, wird durch die Relaxationszeit τ wiedergegeben. Mit den Größen ξ und τ hat die Korrelationsfunktion folgende Gestalt

$$G(r,t) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{1+\eta}} \cdot e^{-t/\tau}, \quad (I.3)$$

dabei ist der Faktor $\frac{e^{-r/\xi}}{r^{1+\eta}}$ die von Ornstein und Zernicke angegebene räumliche Korrelation, erweitert um den kritischen

Exponenten η (siehe Fisher (24)), die Zeitabhängigkeit $e^{-t/\tau}$ von $G(r,t)$ geht auf van Hove zurück.

Die Temperaturabhängigkeit der raum-zeitlichen Korrelationsfunktion steckt im Temperaturverhalten sowohl der Korrelationslänge ξ als auch der Relaxationszeit τ . In der Umgebung der Phasenumwandlungstemperatur T_c hängen diese beiden Größen nach einem Potenzgesetz vom relativen Abstand $\xi = (T - T_c)/T_c$ zwischen Proben temperatur und Phasenumwandlungstemperatur ab. Die Experimente liefern für die Abhängigkeit der Größen von der Temperatur

$$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-0,67} \quad \text{und} \quad \tau = \tau_0 \cdot \varepsilon^{-0,23}, \quad \xi_0, \tau_0: \text{Konstanten} \quad (\text{I.3a})$$

Beide Größen ξ und τ werden also sehr groß, sobald man sich der Umwandlungstemperatur nähert.

Führt man Streuexperimente (siehe Abschnitt II.1.2.) an Systemen in der Umgebung ihrer kontinuierlichen Phasenumwandlung durch, so beinhaltet die gestreute, winkel- und energieabhängige Leistung $I(\varphi, \omega)$ eine Information über die räumliche und zeitliche Struktur der Schwankungen. Voraussetzung für diesen Sachverhalt ist eine Ankopplung der zur Durchführung der Streuexperimente verwendete Strahlung (z.B. elektromagnetische Quanten oder Neutronen) an den Ordnungsparameter der Phasenumwandlung sowie "geeignete Energie" und "passender Impuls" (siehe Abschnitt II.3.) der in das Streumedium einfallenden Quanten.

Den Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktion und einfach

differentiellem ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$) bzw. doppelt-differentiellem Streuquerschnitt ($\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$) liefern die Gln. (I.4) und (I.5). Zur Definition von $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ und $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ siehe Abschnitt II.2.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \int_r e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} G(r) d^3r \quad (I.4)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \iint_{t,r} e^{i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} G(r,t) d^3r dt \quad (I.5)$$

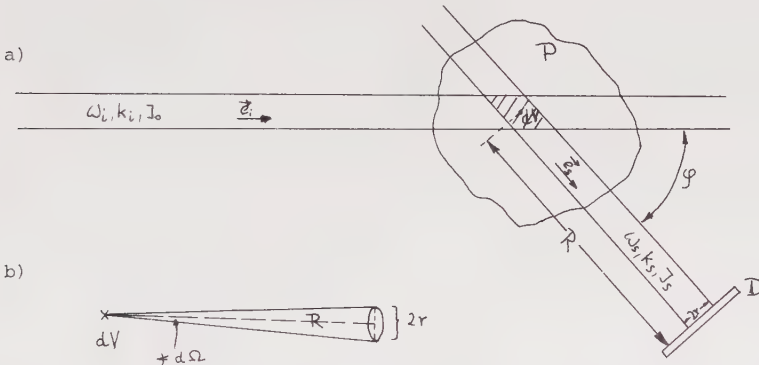
ω und $\vec{k}$ sind, bis auf den Faktor $\hbar$, die beim Streuvorgang an das Streumedium übertragene Energie und der übertragene Impuls.

II. ZUR THEORIE DER STREUEXPERIMENTE

1. AUFBAU EINES STREUEXPERIMENTES UND ERHALTUNGSSÄTZE BEIM STREUPROZESS

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den Aufbau eines Lichtstreuexperimentes und über die Größen, durch welche einfallende und gestreute Strahlung beschreibbar sind, gegeben werden. Die Betrachtung ist nicht auf Lichtstreuexperimente beschränkt, sondern auch für die Streuung anderer elektromagnetischer Wellen oder von Neutronen gültig.

Abb. II.1 : Zum Aufbau eines Streuexperimentes



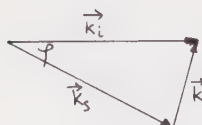
In Abb.II.1 soll von links ein monochromatisches Strahlenbündel auf die Probe P treffen und sie durchsetzen. Im Abstand R von der Probe steht unter dem Winkel φ gegen die Einfallsrichtung ein Detektor D , der die Leistung eines Strahlenbündels

der Streustrahlung registriert. Durch die Streugeometrie ist das Streuvolumen dV definiert. Da der Abstand R zwischen Streuvolumen dV und Detektor D sehr viel größer als der Durchmesser $2r$ des Strahlenbündels am Detektor sein soll, kann dV als Punkt aufgefasst werden. Der Detektor sieht dann das von dV in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreute Licht (siehe Abb.II.1b). Die charakteristischen Größen der einfallenden Welle sind ihre Einfallsrichtung (Einheitsvektor $\vec{e}_i$), ihre Frequenz ω_i und ihre Leistung I_0 (unter Umständen auch noch ihre Polarisation). Die vom Detektor aufgenommene Streustrahlung wird ebenfalls durch ihre Richtung im Raum (Einheitsvektor $\vec{e}_s$), ihre Frequenz ω_s und ihre Leistung I_s bestimmt.

Da die Wechselwirkung zwischen streuendem Medium und Strahlung als Stoßprozeß aufgefaßt werden kann, ist das Streuexperiment durch die Erhaltungssätze für Energie und Impuls bestimmt. Aus dem Energieerhaltungssatz ergibt sich für die beim Streuprozeß an die Probe abgegebene Energie $h\omega$:

$$h\omega = h\omega_i - h\omega_s \quad (II.1)$$

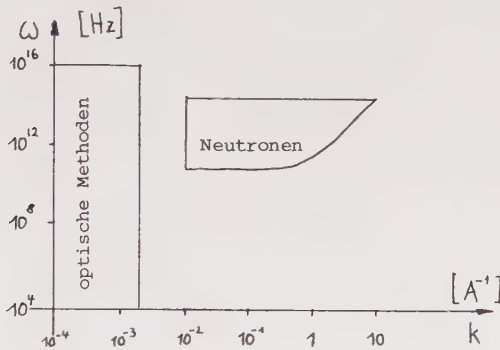
Der Impuls der einfallenden Welle ist $\vec{k}_i = (2\pi/\lambda_i) \vec{e}_i$, der der gestreuten Welle $\vec{k}_s = (2\pi/\lambda_s) \vec{e}_s$. Der beim Streuprozeß an das streuende Medium übertragene Quasi-Impuls ergibt sich aus einer Vektoraddition der drei Impulse (Impulserhaltungssatz) zu:



$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad (II.2)$$

Nach den beiden Erhaltungssätzen kann ein Impuls an die Probe übertragen werden, obwohl der Streuvorgang ohne Energieübertrag erfolgt (elastische Streuung, analog zum elastischen Stoß). Die bei einem Streuexperiment möglichen Energie- und Impulsüberträge $\hbar\omega$ und $\hbar\vec{k}$ hängen von Streugeometrie und Wellenlänge der Erregerstrahlung ab und lassen sich aus ω_i und dem Streuwinkel φ berechnen. Abb.II.2 zeigt in der ω, k -Ebene die möglichen Werte von ω und k bei Streuexperimenten mit Neutronen oder Licht als Erregerstrahlung (Streuprozesse erster Ordnung).

Abb. II.2 : Experimentell mögliche Werte von ω und k bei Streuung von Licht und Neutronen



2. DIE MESSGRÖSSEN EINFACH- UND DOPPELT-DIFFERENTIELLER STREUQUERSCHNITT

Die physikalische Meßgröße bei allen Streuexperimenten ist entweder der einfach-differentielle ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$) oder der doppelt-differentielle Streuquerschnitt ($\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$). Die beiden Meßgrößen werden durch die Gleichungen (II.3) und (II.4) definiert (siehe z.B. (30) oder (31)).

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = (I_s \cdot R^2) / (V \cdot I_0) \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{1}{V} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = (dI_s(\omega) R^2) / (V \cdot I_0) \quad (\text{II.4})$$

In Gln.(II.3) und (II.4) bedeuten die Größe V das Streuvolumen, R den Abstand zwischen Streuvolumen und Detektor (siehe Abb.II.1), I_0 die Leistung der einfallenden Welle, I_s die Leistung der gestreuten Strahlung, $dI_s(\omega)$ die Leistung der gestreuten Strahlung in einem Energieintervall $\hbar d\omega$ um die Energie $\hbar\omega$.

Die in Gl(II.3) definierte Größe $\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}$ wird in der Literatur auch als "Rayleigh ratio" bezeichnet und ist gleich der in einen Einheitsraumwinkel gestreuten Lichtleistung, normiert bezüglich Streuvolumen und einfallender Leistung I_0 .

Der doppelt-differentielle Streuquerschnitt $\frac{1}{V} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ liefert die (energieabhängige) Lichtleistung pro Energieintervall $\hbar d\omega$, die in den Einheitsraumwinkel gestreut wird, normiert bezüglich Streuvolumen und einfallender Leistung I_0 (siehe Gl(II.4)).

Die experimentelle Bestimmung der durch Gln.(II.3) und (II.4) definierten Größen erfolgt nach Abb.II.1, indem die in $\vec{k}_s$ -Richtung gestreute Strahlung für Gl.(II.4) durch ein Spektrometer zerlegt und die Leistung der Streustrahlung als Funktion der Energie gemessen wird (Aufnahme des "Streuspektrums" durch punktwises Messen der Strahlungsleistung in kleinen Energieintervallen $\hbar d\omega$).

Zur Bestimmung des nach Gl.(II.3) definierten einfach-differentiellen Streuquerschnittes genügt es, anstelle des Systems Spektrometer mit Detektor, einen Detektor in den Strahlengang zu bringen und die Leistung der gesamten in $\vec{k}_S$ -Richtung gestreuten Strahlung zu bestimmen.

Der einfach-differentielle und der doppelt-differentielle Streuquerschnitt sind miteinander durch die Beziehung

$$\frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\omega = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (\text{II.5})$$

verknüpft, das Integral über die Frequenzen des Spektrums ergibt den einfach differentiellen Streuquerschnitt.

Da der einfach-differentielle Streuquerschnitt mit der räumlichen und der doppelt-differentielle Streuquerschnitt mit der raum-zeitlichen Korrelationsfunktion verknüpft ist (siehe Gl.(I.4) und (I.5)) lassen sich aus den Streuexperimenten an Systemen in der Umgebung ihrer Phasenumwandlungspunkte durch die Meßgröße Gl.(II.3) Informationen über die räumliche Struktur der Fluktuationen und aus der Meßgröße Gl.(II.4) über ihre Dynamik, d.h. über ihre zeitlichen Veränderungen gewinnen.

Bei den später beschriebenen Lichtstreuexperimenten wurden als Erregerlichtquellen entweder ein He-Ne Gaslaser oder ein Ar-Ionenlaser eingesetzt. Die Wellenlänge der zur Untersuchung herangezogenen Laser-Emissionslinien betrugen 1150 nm, 632,8 nm

oder 524,5 nm. Die registrierten Energien der Streustrahlung unterscheiden sich bei den Experimenten um höchstens 3 % von der eingestrahltten Energie. Bei dieser Energiedifferenz ist dann der Betrag des Impulses von einfallender und gestreuter Welle nahezu identisch. Der Impulsübertrag hängt somit nur von der Streugeometrie (Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Beobachtungsrichtung) ab, die Grenzwerte liegen bei $k = 0$ für Vorwärtsstreuung und $k = 2k_i$ für 180° -Rückwärtsstreuung. Der Betrag von $\vec{k}_i$ ist für die oben angegebenen drei Wellenlängen $1,22 \cdot 10^{-3}$, $0,99 \cdot 10^{-3}$ oder $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

3. ABHÄNGIGKEIT DER GESTREUTEN LEISTUNG UND ENERGIEVERTEILUNG VOM PRODUKT $k \cdot \xi$ AUS BETRAG DES BEIM STREUPROZESS ÜBERTRAGENEN IMPULSES $\vec{k}$ UND KORRELATIONS-LÄNGE ξ

Die Abhängigkeit des Streuprozesses von der Temperatur des Streumediums und dem Betrag des Wellenvektors der aufgeprägten Anregung läßt sich mit Hilfe von Abb.II.3 verdeutlichen. Hier ist als Ordinate der Wellenvektor $|\vec{k}|$ (zur Berechnung siehe Gl.(II.2)), als Abzisse die reziproke Korrelationslänge ξ^{-1} aufgetragen, die ein Maß für den relativen Temperaturabstand $|(T-T_c)/T_c|$ des Streumediums von seinem Phasenumwandlungspunkt T_c darstellt (siehe Gl.(I.3a); $\xi^{-1} = 0$ entspricht der Temperatur $T = T_c$, links von $\xi^{-1} = 0$ liegt die geordnete Phase vor, rechts von $\xi^{-1} = 0$ die ungeordnete. Je größer ξ^{-1} , desto weiter ist die Proben-temperatur von der kritischen Temperatur entfernt). Die Korrelationslänge ist außerdem ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Schwankungsbereiche (siehe Gl.(I.3)). Diese sind in Abb.II.3 durch Kreise angedeutet. In der Tieftemperaturphase (große

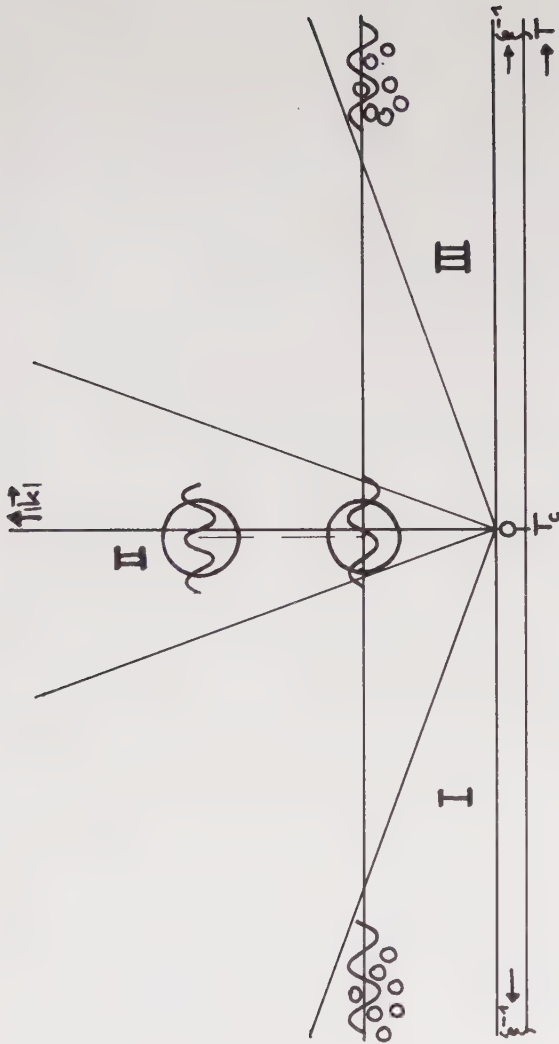


Abb. II.3 : Zusammenhang zwischen Impulsübertrag und reziproker Korrelationslänge beim Streuprozess

Werte von ξ^{-1} , links von $\xi^{-1} = 0$) besteht das Streumedium aus einer makroskopisch geordneten Phase, in der kleine, ungeordnete Schwankungsbereiche vorkommen. In der Hochtemperaturphase (große Werte von ξ^{-1} , rechts von $\xi^{-1} = 0$) sind die Verhältnisse umgekehrt. Hier besteht das Streumedium aus einer makroskopisch ungeordneten Phase, in der kleine geordnete Schwankungsbereiche auftreten. Nahe dem Phasenumwandlungspunkt ($\xi^{-1} = 0$) sind jedoch die Schwankungsbereiche makroskopisch groß, sodaß geordnete und ungeordnete Phase in nahezu derselben räumlichen Ausdehnung nebeneinander bestehen.

Bei allen Streuexperimenten wird durch die vorgegebene Streugeometrie und die Wellenlänge der Erregerstrahlung dem Streumedium eine Anregung mit definierter Wellenlänge aufgeprägt. Veränderungen durch Variation der Temperatur beim Streuexperiment mit festgehaltener Streugeometrie und Wellenlänge der Erregerstrahlung sind in Abb.II.3 durch Bewegung längs einer Geraden parallel zur ξ^{-1} -Achse beschreibbar. Der Einfluß der Schwankungsbereiche auf den in Gln.(II.3) und (II.4) definierten Streuquerschnitt ist vom Größenverhältnis ξ zu k^{-1} zwischen Durchmesser der Schwankungsbereiche und übertragener Wellenlänge im Streumedium abhängig. Für das Größenverhältnis gibt es zwei Grenzwerte. Die Wellenlänge der Anregung kann wesentlich größer als der Durchmesser der Schwankungsbereiche sein ($\lambda \gg \xi(T) \Rightarrow k\xi \ll 1$). Diese Bedingung tritt in Abb.II.3 links und rechts außen ein. Im zweiten Grenzfall ist die Wellenlänge wesentlich kleiner als der Durchmesser ($\lambda \ll \xi(T) \Rightarrow k\xi \gg 1$). Diese

Bedingung ist in der Umgebung der kritischen Temperatur erfüllt.

Betrachtet man verschiedene Streuexperimente an einer Substanz, so sind diese durch verschiedene k -Werte der Anregung im Streumedium gekennzeichnet, sobald eine Variation der Erregerwellenlänge und/oder der Streugeometrie vorgenommen wird. Die oben angegebene Bedingung $\lambda \gg \xi(T)$ (bzw. $k\xi \ll 1$) gilt für alle k - und T -Werte im in Abb.II.3 eingezeichneten Gebiet I ($T < T_c$) und III ($T > T_c$), die Bedingung $\lambda \ll \xi(T)$ (bzw. $k\xi \gg 1$) für die k - und T -Werte des Bereichs II ($T \lesssim T_c$ und $T \gtrsim T_c$). In den Gebieten I und III, die auch hydrodynamische Bereiche genannt werden (hydrodynamisch wegen der Möglichkeit die Streumechanismen hydrodynamisch zu beschreiben), läuft die Anregung in einem fast homogenen Streumedium mit mikroskopischen Störungen durch die Schwankungsbereiche. Nur innerhalb des Bereichs II sind die für die Phasenumwandlung verantwortlichen Teilchen über eine, gemessen an der Wellenlänge der Anregung, weitreichende Korrelation verbunden. In diesem Gebiet ist mit dem Auftreten von "kritischen Streuprozessen" bzw. mit kritischen Phänomenen zu rechnen.

Bei Neutronenstreuexperimenten ist der Betrag des übertragenen Impulses im allgemeinen um einen Faktor einhundert größer als bei Lichtstreuexperimenten $k_N \sim 100 k_L$ (siehe Abb.II.2), woraus folgt, daß bei Neutronenstreuung kritische Streuung in einem wesentlich größeren Temperaturbereich um die kritische Temperatur T_c beobachtet werden kann. Die Bedingung für kritische Lichtstreuung ist $k_L \xi \gg 1$. Bei Neutronenexperimenten gilt immer

$k_N \cdot \xi_N(T_1) > k_L \cdot \xi_L(T_1)$. Mit $k_N = 100 k_L$ (siehe oben) berechnet sich die Korrelationslänge, für die kritische Streuung zu erwarten ist, zu $\xi_N > 0,01 \xi_L$. Dies ist (siehe Gl.(I.3a)) für größere Werte von $|(T-T_c)/T_c|$ erfüllt als bei Lichtstreuung.

4. BERECHNUNG DER LEISTUNG DES ELASTISCH GESTREUTEN LICHTES

Der Zusammenhang zwischen gestreuter Lichtleistung und physikalischen Größen des Streumediums soll im Folgenden abgeleitet werden. Die einfallende Lichtwelle $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)}$ und die gestreute Welle seien bei dieser Betrachtung linear polarisiert.

4.1 Berechnung der Leistung bei Streuung an einem Teilchensystem

Fällt eine Lichtwelle in ein Medium ein, das man sich aus kleinen streuenden Teilchen aufgebaut denken kann, und ist die zeitliche Lage der Teilchen durch Positionsvektoren $\vec{r}_j(t)$ beschreibbar, so kann man annehmen, daß jedes Teilchen ein Gesamtfeld sieht, welches sich aus einer Superposition des Feldes der einfallenden Welle und der Streufelder aller anderer Teilchen ergibt. Nach einer Störungsrechnung zweiter Ordnung (siehe (32)) ergibt sich das gestreute Feld $E_s(t')$ im Abstand R vom Streuvolumen (siehe Abb. II.1) durch Summation über die in R ankommenden Streufelder der einzelnen Teilchen

$$\begin{aligned} E_s(t') = \sum_j E_s^j(t') &= \frac{A E_0}{R} \sum_j \exp \left\{ i [\vec{k}_i - \vec{k}_s] \cdot \vec{r}_j(t) - \omega_i t \right\} \\ &= \frac{A E_0}{R} \sum_j \exp \left\{ i \vec{k} \cdot \vec{r}_j(t) - \omega_i t \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

wobei $t' = t + \frac{R}{c}$ (c Lichtgeschwindigkeit), A eine kohärente Streuamplitude und $|\vec{k}| = |\vec{k}_i - \vec{k}_s| = 2|\vec{k}_i| \sin \vartheta/2$ ist (siehe Gl. (II.2) und Seite 14 unten).

Die in dieser Gleichung enthaltenen Annahmen sind:

- i) das an einem Atom wirksame Gesamtfeld ist proportional zum einfallenden Feld E_0 , die Proportionalitätskonstante steckt dann in der Streuamplitude A ;
- ii) die Feldstärke E_0 der einfallenden Welle bleibt im ganzen Streuvolumen unverändert, Mehrfachstreuung wird ausgeschlossen;
- iii) während der Zeit, die die Lichtwelle benötigt, um die Probe zu durchqueren, findet keine Bewegung der Atome statt (quasi-statische Näherung).

Aus dem in Gl. (II.6) errechneten Feld ergibt sich die Leistung der gestreuten Strahlung im Punkt R zu

$$\begin{aligned} \langle I_s(k) \rangle &= \langle |E_s|^2 \rangle = \langle E_s^* \cdot E_s \rangle = \\ &= \frac{|A|^2 |E_0|^2}{R^2} \left\langle \sum_j \sum_\ell \exp \left\{ i \vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_\ell(t)] \right\} \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

wobei die Klammer $\langle \rangle$ eine zeitliche Mittelwertbildung andeutet und sich die Indizes j, ℓ auf verschiedene Raumpunkte beziehen.

Aus der gestreuten Leistung läßt sich nach Gl. (II.3) der einfach differentielle Streuquerschnitt berechnen

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = I_s \cdot \frac{R^2}{V \cdot I_0} = \frac{|A|^2}{V} \left\langle \sum_j \sum_\ell \exp \left\{ i \vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_\ell(t)] \right\} \right\rangle \quad (\text{II.8})$$

oder, mit dem Strukturfaktor $S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_\ell \exp \left\{ i \vec{k} \cdot [\vec{r}_j - \vec{r}_\ell] \right\} \right\rangle$ und der mittleren Streuteilchendichte $\rho_T = N/V$

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|A|^2}{V} N S(k) = |A|^2 S_T S(k) . \quad (\text{II.9})$$

Da der Wert der Doppelsumme $\sum_j \sum_l$ von der Korrelation der Teilchen in r_j und r_l abhängt, beinhaltet der Strukturfaktor diese Korrelation. Sind alle Streuteilchen unkorreliert, dann läßt sich der Wert des Strukturfaktors angeben. Es tragen dann zur Doppelsumme nur die Terme $j = l$ bei; damit wird $S(k) = N/N = 1$, und der einfach-differentielle Streuquerschnitt

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = S_T |A|^2 . \quad (\text{II.10})$$

Gl. (II.10) gibt den Grenzwert des Streuquerschnittes für ein ideales Gas als Streumedium wieder.

Sind die Streuteilchen untereinander korreliert, dann ergibt sich der Strukturfaktor (siehe z.B. (30)) zu

$$S(k) = 1 + S_T \int_V e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} C(r) dr , \quad (\text{II.11})$$

wobei $C(r)$ für die "Paar-Korrelationsfunktion" der Streuteilchen steht. $C(r)$ geht gegen Null, für r gegen Unendlich und wird weitreichend für T gegen T_c , siehe (26), (30), (31).

Der von der Korrelation abhängige einfach-differentielle Streuquerschnitt lautet

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = |A|^2 S_T + |A|^2 S_T^2 \int_V e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} C(r) dr . \quad (\text{II.12})$$

Aus dem Kompressibilitätstheorem der statistischen Mechanik (siehe (33)) folgt für den Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktion und den physikalischen Größen des Teilchensystems

$$1 + \varrho_T \int_V C(r) dr = \varrho_T k_B T \kappa_T, \quad (\text{II.12a})$$

wobei ϱ_T für die Teilchendichte, k_B für die Boltzmannkonstante und κ_T für die isotherme Kompressibilität steht.

Betrachtet man den Grenzwert $S(0) = \lim_{k \rightarrow 0} S(k)$, so wird aus Gl. (II.11) mit Gl. (II.12)

$$S(0) = \lim_{k \rightarrow 0} 1 + \varrho_T \int_V e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} C(r) dr = 1 + \varrho_T \int_V C(r) dr = \varrho_T k_B T \kappa_T. \quad (\text{II.13})$$

Mit dem Strukturfaktor aus Gl. (II.13) ergibt sich der Streuquerschnitt für Streuung bei $k = 0$ zu

$$\left(\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{k \rightarrow 0} = |A|^2 \varrho_T^2 k_B T \kappa_T. \quad (\text{II.14})$$

Die isotherme Kompressibilität κ_T divergiert bei Annäherung an den Phasenumwandlungspunkt, wie aus der thermodynamischen Betrachtung von Phasenumwandlungen von zweiter Ordnung folgt.

Damit zeigt Gl. (II.14), daß der einfach-differentielle Streuquerschnitt bei Annäherung an die kritische Temperatur für Kleinwinkelstreuung divergiert ($k = 0$ bedeutet $\vartheta = 0$, siehe S.14).

Die Streuintensität muß also am Phasenumwandlungspunkt exponentiell ansteigen. Diese Erscheinung wird als KRITISCHE OPALESZENZ bezeichnet.

4.2 Berechnung der Leistung bei elastischer Streuung in einem Kontinuum

Die Abstände der einzelnen Streuzentren (z.B. der Atome), die in Abschnitt II.4.1. als Ausgangspunkt der Streuprozesse be-

trachtet wurden, werden in dichten Medien wie z.B. in Festkörpern viel kleiner sein, als die Wellenlänge der in die Probe einfallenden Strahlung. In diesem Fall kann man das streuende Medium als dielektrisches Kontinuum betrachten. Für die Streuung verantwortlich ist dann die Dielektrizitätskonstante. Die gestreute Leistung ist proportional zum Mittelwert des Schwankungsquadrates der Dielektrizitätskonstanten $I_s \sim \langle \Delta \epsilon^2 \rangle$. Sollen Einflüsse von Veränderungen im Medium auf den Streuprozess untersucht werden, so sind die Einflüsse dieser Veränderungen auf die Schwankungen der DK zu betrachten. Zu diesem Zweck wird die DK nach den Größen, von denen sie abhängen kann, entwickelt.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \Delta \rho + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \Delta T + \dots + \quad (II.15)$$

$\Delta \rho$ und ΔT geben die Abweichungen von der mittleren Dichte und Temperatur an (Dichteschwankungen und Temperaturschwankungen). Zu den Fluktuationen der DK tragen im wesentlichen nur die Dichteschwankungen $\Delta \rho$ bei, da ΔT vernachlässigbar klein ist. Zur Berechnung der Streustrahlung in einem Raumpunkt R werden als Streuzentren kleine Volumenelemente dV der Dichte $\rho_0 + \Delta \rho$ sowie der DK $\epsilon + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \Delta \rho$ betrachtet. Das von dV ausgehende, in den Punkt R gestreute Feld dE_s läßt sich mit Hilfe der elektromagnetischen Theorie (siehe 34)) berechnen

$$dE_s = \frac{\omega_i^2}{4\pi c} \frac{E_0}{R} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \Delta \rho(r) dV \exp \{ i \omega_i t \} \quad (II.16)$$

Der durchschnittliche Beitrag des Volumenelementes dV zur Leistung der gestreuten Strahlung ist

$$\langle dI_s \rangle = |dE_s|^2 = \frac{\omega_i^4}{16\pi^2 c^2} \frac{|E_0|^2}{R^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \langle [\Delta \rho(r)]^2 \rangle (dV)^2 \quad (II.17)$$

Ersetzt man die Größe ω_i^4 in Gl. (II.17) durch die Wellenlänge λ_i ($2\pi c = \lambda_i \omega_i$), und nimmt aus der thermodynamischen Fluktuationstheorie (siehe (35)) die Beziehung

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = \int^2 k_B T \kappa_T / dV, \quad (II.18)$$

dann ergibt sich für den Beitrag des Volumenelementes dV zur gestreuten Leistung in R

$$\langle dI_s \rangle = \frac{\pi^2}{\lambda_i^4} \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)^2 S^2 k_B T \kappa_T dV. \quad (II.19)$$

Sind die Dichtefluktuationen in benachbarten Volumenelementen unkorreliert, dann addieren sich die Beiträge zu I_s inkohärent und man erhält die Einstein-Beziehung (siehe (36))

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\lambda_i^4} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)^2 S^2 k_B T \kappa_T. \quad (II.20)$$

Ein Vergleich zwischen Gl. (II.14) und (II.20) zeigt, daß die Berechnung des Streuquerschnittes sowohl für die Streuung an Teilchen als auch für die Streuung in einem Kontinuum dasselbe Ergebnis liefern, sofern die Streuamplitude A in Gl. (II.14) mit der Größe $\frac{\pi}{\lambda_i} \frac{\partial \varepsilon}{\partial S}$ identifiziert wird.

5. ZUR ANKOPPLUNG DER EINFALLENDEN WELLE AN DAS STREU-MEDIUM

5.1. Lichtstreuung in Gasen und Flüssigkeiten

In Gasen und Flüssigkeiten findet die Streuung der einfallenden Lichtwelle an den Elektronen der Atome, bzw. der Moleküle des Streumediums statt. Befindet sich ein Gas-Flüssigkeitssystem an seinem kritischen Punkt, dann sind die Moleküle, aus denen das System besteht, untereinander durch eine weitreichende Korrelation verbunden. Wie in Abschnitt II.4.1. und II.4.2. beschrieben, setzt sich die Streustrahlung aus einer Superposition der von den Streuzentren ausgehenden Wellen zusammen. Nun sind aber am Phasenumwandlungspunkt die Streuzentren nicht mehr voneinander unabhängig, woraus sich ergibt, daß die Streustrahlung direkt eine Information über die Korrelation und ihr räumliches und zeitliches Verhalten liefert (z.B. in Gl. (II.12), die räumliche Korrelationsfunktion geht in den einfach-differentiellen Streuquerschnitt ein).

5.2. Streuung in magnetischen Systemen

Bei einer magnetischen Phasenumwandlung sind die "Teilchen" die die Ordnung des Systems bestimmen und die am Phasenumwandlungspunkt durch eine weitreichende Korrelation verbunden sind, die Spins der Elektronen. Soll nun der Streuprozess analog zum oben angegebenen Beispiel, direkt eine Information über das räumliche und zeitliche Verhalten der Korrelation liefern, dann muß die Streuung an den Spins erfolgen. Diese Voraussetzung ist nur erfüllt, wenn die einfallende Strahlung

mit den Spins wechselwirkt. Verwendet man als Erregerstrahlung für den Streuprozess Neutronen, dann ist über die Ankopplung des magnetischen Momentes der Neutronen an das mit dem Spin verbundene Moment eine direkte Wechselwirkung gegeben. Die Neutronenstreuexperimente an magnetischen Phasenumwandlungen zeigen daher auch analoge Ergebnisse zu den Lichtstreuexperimenten an Gas-Flüssigkeits-Phasenumwandlungen (oder z.B. an binären Mischungen).

Eine Lichtwelle erfüllt jedoch die Voraussetzung einer direkten, beobachtbaren Wechselwirkung mit den Spins nicht, wie die später betriebenen Experimente beweisen. Die Ankopplung des magnetischen Vektors der Lichtwelle an das streuende Medium ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die des elektrischen Vektors. Dieser Sachverhalt ist in Übereinstimmung mit der Aussage bei Fleury (37) "Die magnetische Dipolkopplung ist für den Lichtstreuprozess unwesentlich". Ein Streuprozess über den Kopplungsmechanismus des magnetischen Vektors der Lichtwelle führt zu einer verschwindend kleinen Streuintensität, die außerdem im optischen Untergrund nicht beobachtet werden kann. Eine beobachtbare Lichtstreuung, verursacht durch das Verhalten der Spins, ist somit nur indirekt, z.B. wegen der Spin-Bahn-Kopplung durch Streuung an den Elektronen der Atome, an welche die Spins gebunden sind, zu erwarten. Diese Streuung wird jedoch im wesentlichen durch die physikalischen Eigenschaften der Streuzentren und deren Bindungen im Kristallverband bestimmt. Veränderungen am Spinsystem beeinflussen die Streuzentren und somit den Streuprozess nur geringfügig.

5.3. Bläschenmodell: Streuung der Lichtwelle an Dichteschwankungen infolge von Schwankungen der Magnetisierung

Eine weitere Kopplungsmöglichkeit für die Lichtstreuung bei magnetischen Phasenumwandlungen ergibt sich aus folgender Überlegung:

In unmittelbarer Umgebung der kritischen Temperatur bei der Phasenumwandlung para-ferromagnetisch bestehen sowohl Bereiche aus geordneten als auch ungeordneten Spins nebeneinander. Die Durchmesser 2ξ dieser Bereiche werden immer größer, je näher man der Umwandlungstemperatur kommt, da die Korrelationslänge mit abnehmendem $|(T-T_c)/T_c|$ anwächst. Betrachtet man den Kristall bei einer festen Temperatur in der Nähe von T_c (Momentaufnahme), so kann man seine magnetische Struktur über zweierlei "Bläschen" beschreiben, die gleich häufig nebeneinander bestehen. Die erste Art von Bläschen beinhaltet magnetische Ordnung. Die Spins haben in ihnen alle ungefähr dieselbe Richtung, das Bläschen besitzt ein magnetisches Moment. Die magnetischen Momente sind statistisch auf die Raumrichtungen verteilt, so daß das Gesamtmoment Null ist. Die zweite Sorte von Bläschen besteht aus Bereichen, in denen Spins wahllos verteilt sind. In ihnen gibt es keine magnetische Ordnung, deshalb besitzen sie kein magnetisches Moment.

In Kristallen bestehen immer Wechselwirkungen zwischen den Spins und dem Gitter. Es ist bekannt, daß sich die Ausrichtung von Spins in einem Kristall durch eine Änderung seines Volumens

bemerkbar macht. Dieser Effekt wird als Magnetostriktion bezeichnet. Die Magnetostriktion bewirkt, daß sich in den oben erwähnten Bereichen magnetischer Ordnung das Kristallgitter zusammenziehen oder ausdehnen muß, während es innerhalb der Bläschen magnetischer Unordnung unverzerrt bleibt. Die Volumenminderung des Kristalls in einzelnen Bereichen ist jedoch gleichbedeutend mit dem Entstehen von Bereichen größerer Dichte. Damit unterscheiden sich die Bläschen nicht nur durch ihre magnetische Ordnung, sondern auch durch ihre Dichte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ein Kristall in der Nähe seiner magnetischen Umwandlungstemperatur aus Bläschen (Durchmesser 2ξ) der Dichte " $\rho_{\text{ungeordnet}}(T_c)$ " und " $\rho_{\text{geordnet}}(T_c)$ " besteht. Eine in diesen Kristall einfallende Lichtwelle sieht kein homogenes Medium, sondern Bereiche unterschiedlicher Dichte. Die räumlichen und zeitlichen Veränderungen dieser Dichteschwankungen sind unmittelbar mit der magnetischen Phasenumwandlung verknüpft. Sie sind analog zu den bei Gas-Flüssigkeit-Phasenumwandlungen auftretenden Dichteschwankungen der Bereiche ρ_{Gas} und ρ_{Fl} zu behandeln.

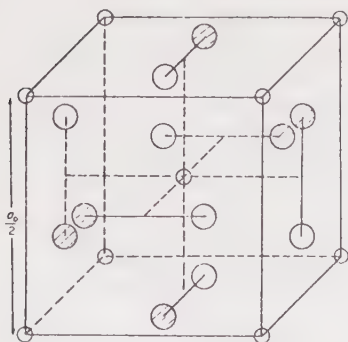
III. ZUSAMMENFASSUNG VON KRISTALLDATEN UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN MATERIALIEN

1. YTTRIUMEISENGRANAT ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

1.1. Kristallaufbau und Struktur

Die Yttriumeisengranate haben die chemische Formel $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Die Kristallstruktur ist, unabhängig von der magnetischen Phasenumwandlung, kubisch, die Granate gehören zur Kristallklasse O_h . Jede Elementarzelle wird aus 8 Formeleinheiten der oben angegebenen Bruttoformel aufgebaut, sie enthält also 160 Atome. Zur genaueren Beschreibung des Kristallaufbaus kann man die Bruttoformel in der Form $(3\text{Y}_2\text{O}_3)^c (2\text{Fe}_2\text{O}_3)^a (3\text{Fe}_2\text{O}_3)^d$ anschreiben. Hier beziehen sich die oberen Indizes c, a und d auf drei Untergitter. Alle Metallionen der Granate sind dreiwertig. Das Kationen-(=Metallionen)- Gerüst des Kristalls ist vereinfacht in Abb. III.1 dargestellt.

Abb. III.1 : Kationengerüst in Yttriumeisengranat



~ : a-Ionen (Fe^{3+})

~ : b-Ionen (Y^{3+})

~ : d-Ionen (Fe^{3+})

a_0 : Gitterkonstante

Die a-Ionen bilden ein kubisch-raumzentriertes Gitter, die Metallionen des c- und d- Untergitters liegen dann auf den Flächen der vom a-Gitter gebildeten Kuben. Jedes Metallion des a- Untergitters ist von 6 Sauerstoffatomen umgeben, die auf den Ecken eines Oktaeders liegen (siehe Abb. III.2a), jedes d- Metallion von 4 und jedes c- Metallion von 8 Sauerstoffatomen, die ein Tetraeder (siehe Abb. III.2b), bzw. ein Dodekaeder (siehe Abb. III.2c) bilden.

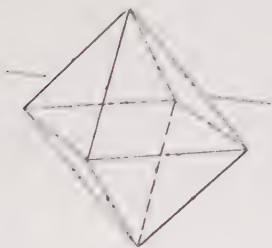


Abb. III.2a : Sauerstoffatome um das a-Untergitter

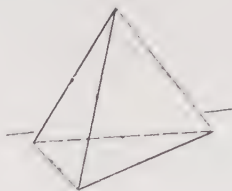


Abb. III.2b : Sauerstoffatome um das d-Untergitter

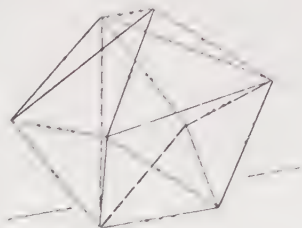


Abb. III.2c : Sauerstoffatome um das c-Untergitter

Die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle beträgt bei 20°C $a_0 = 12,376 \text{ \AA}$. Ihr Temperaturverlauf wird von der magnetischen Phasenumwandlung beeinflusst. Der Ausdehnungskoeffi-

zient $\frac{da_c}{dT}$ ändert sich am Phasenumwandlungspunkt (siehe Abb. III.3, Meßwerte von (38), (39)).

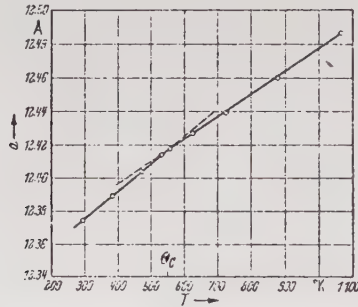
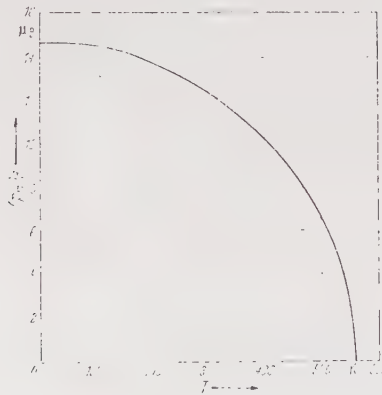


Abb. III.3 : Temperaturverlauf der Gitterkonstanten von YIG

1.2. Magnetische Struktur und magnetische Eigenschaften von YIG

Yttriumeisengranat ist ein ferrimagnetisches Material, die magnetische Ordnung tritt unterhalb von $T_c = 559$ K ein. Da die auf den c- Gitterplätzen sitzenden Y-Ionen kein magnetisches Moment besitzen, wird das magnetische Verhalten von YIG allein durch die Fe-Ionen auf den a- und d- Gittern bestimmt. Diese beiden Untergitter sind stark gekoppelt (antiferromagnetisch), die Kopplung beruht auf einer "Superaustauschwechselwirkung" (40), die bewirkt, daß sich die Momente der beiden Untergitter antiparallel einstellen. Die Anordnung der Momente ist dann pro Formeleinheit $\uparrow\uparrow(2 \text{ Fe}_a^{3+}) \quad \downarrow\downarrow\downarrow(3 \text{ Fe}_d^{3+})$. Nimmt man für das magnetische Moment eines Eisenions $5 \mu_B$ (Bohrsche Magnetonen) an, dann besitzt eine Formeleinheit das Gesamtmoment $5 \mu_B$. Die Sättigungsmagnetisierung der Elementarzelle bei 0 K ist durch 8 (= 24-16) parallele Spins beschreibbar.

Abbn. III.4 und III.5 zeigen den Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung des tetraedrischen $(p_m)_d$ bzw. des oktaedrischen $(p_m)_a$ Untergitters in Bohrschen Magnetonen bezogen auf eine Formeleinheit (Molekularfeldrechnung (41)). In Abbildung III.6 ist die spontane Magnetisierung von YIG $(p_m)_s$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Dabei gibt die durchgezogene Kurve den experimentellen Verlauf wieder, die gestrichelte wurde aus einer Molekularfeldrechnung gewonnen. ((41), (42), (43) und (44)).



Daß der magnetische Phasenübergang von zweiter Ordnung ist, folgt aus dem Verlauf der Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur, die eine "Divergenz" aufweist (Abb. III.7 nach (42)).

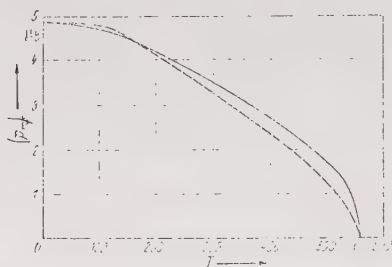


Abb. III.6 : Spontane Magnetisierung als Funktion der Temperatur

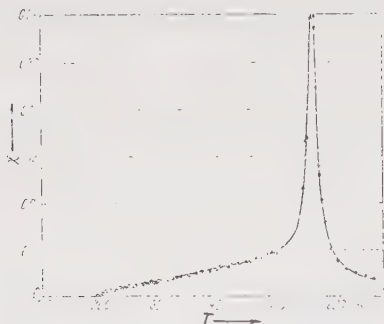


Abb. III.7 : Suszeptibilität von YIG als Funktion der Temperatur

1.3. Optische Eigenschaften von Yttriumeisengranat

Für die später folgenden Untersuchungen (Abschnitt IV.1) der Granatkristalle mit elektromagnetischen Wellen, ist die Transparenz, bzw. der Absorptionskoeffizient des Materials bei

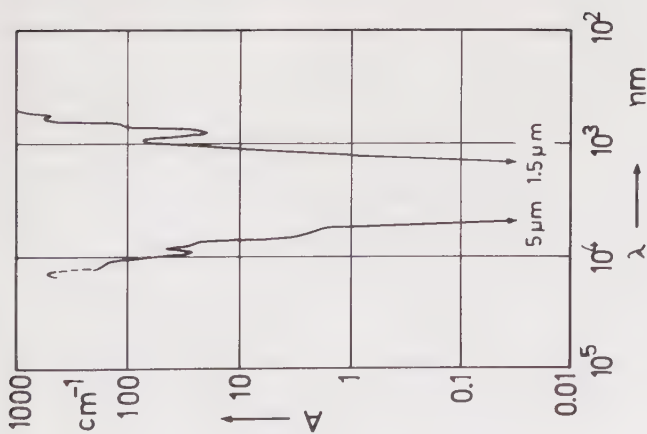


Abb. III.8 : Absorptionskoeffizient von YIG
als Funktion der Wellenlänge

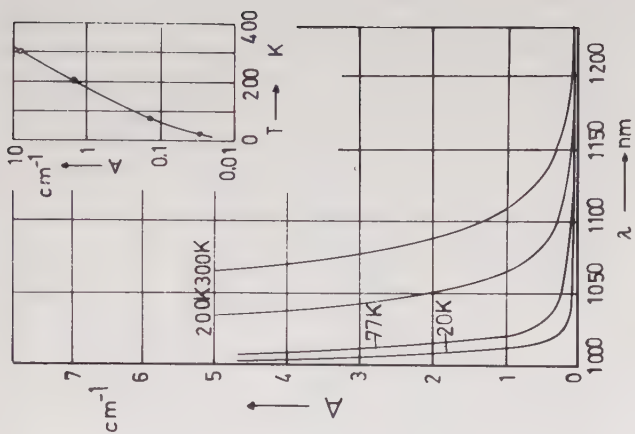


Abb. III.9 : Verschiebung der kurzwelligen
Absorptionsflanke von YIG als
Funktion der Temperatur

• der entsprechenden Wellenlänge von sehr großer Bedeutung.

In Abb. III.8 ist der Absorptionskoeffizient A (cm^{-1}) als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß Yttriumeisengranat im Spektralbereich zwischen 1100 und 6000 nm sehr hohe Transparenz aufweist, wogegen die Absorption sowohl an der kurzwelligen wie auch an der langwelligen daran anschließenden Flanke steil ansteigt. Die Lage der kurzwelligen Flanke ist sehr stark temperaturabhängig, da sich sowohl die Lage des Absorptionsmaximums als auch seine Höhe mit der Temperatur ändert. Abb. III.9 zeigt den Verlauf der Absorptionskante für vier Temperaturen (20, 77, 200 und 300 K). Wie man diesem Diagramm entnehmen kann, steigt z.B. für Strahlung der Wellenlänge 1060 nm (Emissionslinie eines Nd:YAG Lasers) die Absorption bei Zimmertemperatur auf den 80-fachen Wert der Absorption bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs an.

2. EISENBORAT (FeBO_3)

2.1. Kristallaufbau und Struktur

Abb. III.10 zeigt den Aufbau des Kristallgitters von Eisenborat. Jedes Fe-Ion ist von einem Oktaeder aus BO_3^{3-} -Ionen umgeben. Die Substanz FeBO_3 kristallisiert in Kalzit-Struktur, die rhomboedrischen Kristalle gehören zur Raumgruppe D_{3d}^6 . In Abb. III.10 ist (nach (45)) der Aufbau des Kristallgitters und durch Pfeile die Anordnung der magnetischen Momente, die die Eisenatome tragen, wiedergegeben. Die Elementarzelle von Eisenborat besteht aus zwei Formeleinheiten. Im Kristallverband

hat jedes Fe-Ion als nächste Nachbarn ein Oktaeder aus Sauerstoffatomen. Das in Abb. III.10 eingezeichnete Plättchen (hexagonal) zeigt die Wachstumsstruktur des Kristalls.

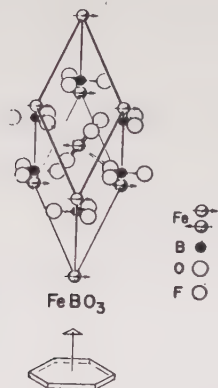


Abb. III.10 : Kristallstruktur von Eisenborat

2.2. Magnetischer Aufbau und magnetische Eigenschaften

Eisenboratkristalle sind schwach ferrimagnetisch, magnetische Ordnung tritt unterhalb von $T_c = 348 \text{ K}$ ein. Das magnetische Verhalten von Eisenborat wird durch die Momente der Fe-Ionen verursacht, die auf zwei antiferromagnetisch gekoppelten Untergittern angeordnet sind. Die Spins liegen in der 111-Ebene (leichte Ebene) und sind gegen ihre antiparallele Anordnung in der Ebene leicht (um 1° , siehe (46)) verkippt. Aus der Verkipfung resultiert ein schwaches magnetisches Moment, welches ebenfalls in der leichten Ebene (111) liegt und nahezu senkrecht zu den Momenten der Untergitter steht. Die magneti-

sche Anisotropie in der leichten Ebene ist äußerst gering (~ 10 Oe) während zum Drehen des magnetischen Momentes in die schwere Richtung $\langle 111 \rangle$ ein Anisotropiefeld von ungefähr 63 000 Oe benötigt wird. ((46), (47), (48)).

Die Sättigungsmagnetisierung von Eisenborat beträgt bei Zimmertemperatur 115 G, die Magnetisierung als Funktion der Temperatur wird in (45) und 46) angegeben.

2.3. Optische Eigenschaften

Eisenborat ist, neben Eisen(III)-Fluorid, das einzig bekannte Material, welches bei Zimmertemperatur ein spontanes magnetisches Moment aufweist und zugleich im sichtbaren Spektralbereich transparent ist. In Abb. III.11 ist (nach (45)) der Absorptionskoeffizient A als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Bei 525.0 nm besitzt die Substanz ein Absorptionsminimum ($A \sim 39 \text{ cm}^{-1}$), welches für die grüne Farbe der reinen Kristalle verantwortlich ist. Die hohe Transparenz von FeBO_3 überrascht, da die Eisen(III)ionen, analog zu Spinellen, Granaten und Orthoferriten, als nächste Nachbarn von einem Oktaeder aus O^{2-} -Ionen umgeben sind, die eine starke Absorption der Kristalle im Sichtbaren verursachen. Der Grund für die geringe Absorption von Eisenborat im Sichtbaren liegt in der Tatsache, daß bei FeBO_3 eine starke Bindung zwischen den O^{2-} - und B^{3+} -Ionen vorliegt. Die Fe-Ionen im Gitter sind deshalb von Oktaedern aus BO_3^{3-} -Ionen umgeben.

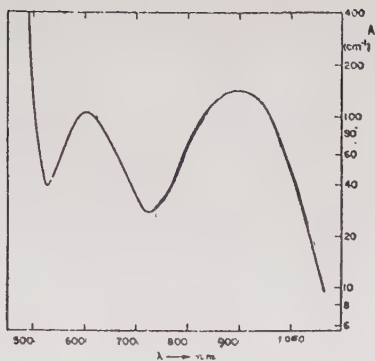


Abb. III.11 : Absorption A als Funktion der Wellenlänge in Eisenborat

3. MANGANDIFLUORID (MnF_2)

3.1. Kristallaufbau und Struktur

Mangandifluorid kristallisiert in Rutilstruktur. Jeweils zwei Formeleinheiten bauen eine tetragonale Elementarzelle auf (siehe Abb. III.12, nach (49)), das Kristallgitter gehört zur Raumgruppe D_{4h}^{14} .

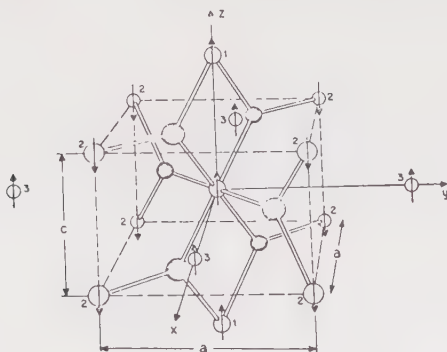


Abb. III.12 : Elementarzelle von Mangandifluorid

3.2. Magnetischer Aufbau

Unterhalb der Umwandlungstemperatur $T_N = 67 \text{ K}$ weist MnF_2 antiferromagnetische Ordnung auf (Übergang para- antiferromagnetisch). In der antiferromagnetischen Phase sind die Spins der magnetischen Mn^{2+} -Ionen parallel zur z-Achse und auf zwei tetragonalen Untergittern antiparallel zueinander ausgerichtet.

Mit dem Auftreten der magnetischen Ordnung ist in MnF_2 eine Anomalie im linearen Ausdehnungskoeffizienten der c-Achse verbunden (siehe Abb. III.13, nach (50)), der darauf schließen läßt, daß das Kristallgitter durch die auftretende magnetische Ordnung in c-Richtung verkürzt wird.

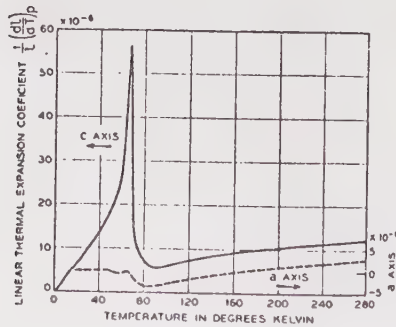


Abb. III.13 : Relative Änderung der Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur in MnF_2

4. SILIZIUMDIOXID (SiO_2)

4.1. Kristallaufbau und Struktur

Die Elementarzelle von Quarzkristallen wird, sowohl in der α - als auch in der β -Phase, aus 3 SiO_2 -Formeleinheiten aufgebaut. Im Kristallverband ist jedes Si-Atom als nächste Nachbarn von Sauerstoffatomen umgeben, die ein reguläres Tetraeder um das zentrale Si-Atom bilden.

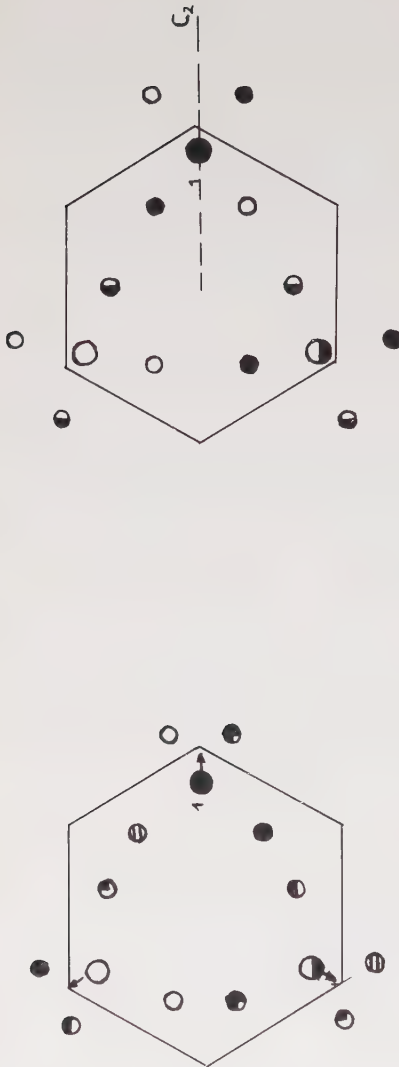
4.1.1. α - Quarz

Die Tieftemperatur- oder α -Phase ist durch eine trigonale Elementarzelle gekennzeichnet, α -Quarz gehört zur Kristallklasse D_3 . Abb. III.14 gibt als Aufsicht in z-Richtung (ausgezeichnete Achse) den Aufbau einer Elementarzelle (Sechseck) und die zu ihren Si-Atomen nächstliegenden Sauerstoffatome benachbarter Elementarzellen wieder. Die Höhenverhältnisse der Atome in z-Richtung werden ebenfalls in Abb. III.14 (nach (51)) angegeben.

4.1.2. β - Quarz

In der Hochtemperatur- oder β -Phase liegt Quarz in der höheren D_6 -Symmetrie vor, die hexagonale Elementarzelle ist in Abb. III.15 (nach (51)) dargestellt.

Die Veränderung der Elementarzelle beim α - β Phasenübergang resultiert aus einer Verschiebung der Si-Atome in Richtung der Pfeile von Abb. III.14 und einer Verlagerung der Sauerstoff-



- | | | | |
|--|--|--------------------|---|
| | | Si-Atome in Ebenen | $0, 1/3c, 2/3c$ |
| | | O-Atome in Ebenen | $-z, z, 2/3c-z, 2/3c+z,$
$1/3c-z, 1/3c+z;$ |
| | | | $z=0,120c$ |
| | | O-Atome in Ebenen | $1/6c, 1/2c, 5/6c$ |

Abb. III.14 : Elementarzelle in α -Quarz

Abb. III.15 : Elementarzelle in β -Quarz

atome im Gitterverband. Die Anordnung der O-Atome in β -Quarz ist aus der der α -Phase sehr einfach zu erhalten. Betrachtet man z.B. das Sauerstofftetraeder, welches Si-Atom 1 umgibt (Abb. III.15), so ergibt eine Drehung des gesamten Tetraeders um die zweizählige Symmetrieachse C_2 die Anordnung eines SiO_4 -Verbandes der α -Phase. Die Tetraederdrehung steht in engem Zusammenhang mit der α - β -Phasenumwandlung. Zur Beschreibung vieler physikalischer Eigenschaften kann der Drehwinkel als Ordnungsparameter (siehe Abschnitt I) der Phasenumwandlung eingeführt werden. Der Drehwinkel ist definiert als derjenige Winkel um den das Tetraeder um die C_2 -Achse gedreht werden muß damit sich die Gleichgewichtslage der β -Phase ergibt. Die im Ramanspektrum auftretende "soft mode" (siehe Abschnitt IV.4.3), kann der Tetraederlibration zugeordnet werden (siehe (52)).

IV.-----EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

1. YTTRIUMEISENGRANAT ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

1.1. Voruntersuchungen und Präparation der Kristalle

Für die in Abschnitt IV.1 beschriebenen Experimente standen Yttriumeisengranat-Einkristalle von drei verschiedenen Quellen zur Verfügung. Der erste Kristall (natürlich gewachsen, Durchmesser ca. 10 mm) wurde uns freundlicherweise von Herrn G. Weimann, Fernmeldetechnisches Zentralamt, Darmstadt, überlassen. Der zweite Einkristall (orientiert, $2 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$) stammte von der Firma Semi-Elements, Saxonbourg, USA. Die Substanzen der dritten Quelle waren die beiden orientierten und polierten Einkristalle der Firma Airtron, Morris Plains, New Jersey, USA. An diesen Proben führten wir die in Abschnitt IV.1.2. und IV.1.4. beschriebenen Messungen durch.

1.1.1. Ramanstreuung in Reflexion

Da die Yttriumeisengranate im sichtbaren Spektralbereich sehr stark absorbieren (siehe Abschnitt III.1.4.1.) war zunächst die Frage zu klären, ob die Eindringtiefe von sichtbarem Licht in die Substanz groß genug und die Wechselwirkung der Strahlung mit dem Kristall stark genug ist um beobachtbare Lichtstreuungseffekte zu liefern. Zur Klärung dieser Frage wurde der Ramaneffekt herangezogen, da die Intensität der Ramanlinien von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Kristall und von der

Größe des Streuvolumens abhängt. Zudem ist Ramanstreuung in der Umgebung der Erregerlinie nur nachzuweisen, wenn der optische Untergrund gering genug ist. Der optische Untergrund hängt sehr stark von chemischer Reinheit, Kristallgüte und in unserem Falle wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben ab, da die Stärke der Rayleigh- und Tyndall-Streuung sowie der Fluoreszenz von diesen Eigenschaften der Proben bestimmt wird. Die Aufnahme der Ramanspektren liefert somit auch Aussagen über die Qualität der Proben.

Zur Erregung der Ramanspektren wurden die polierten Oberflächen der Kristallproben unter einem Winkel von 45° mit fokussiertem Laserlicht (Ar-Ionenlaser, 514,5 nm, stabilisierte Ausgangsleistung zwischen 50 mW und 1,5 W) bestrahlt. Ein Objektiv bildete den Fokus des Laserstrahles auf der Kristalloberfläche vergrößert auf den Eingangsspalt des Spektrometers ab (Jarrell Ash, Mod 25-103), mit dessen Hilfe dann die wellenlängenabhängige Leistung der Streustrahlung gemessen werden konnte.

Aus der Güte der Phononenspektren, der Höhe des optischen Untergrundes und der Beanspruchung des Kristalls durch die Laserbestrahlung ließen sich folgende Schlüsse ziehen:

- a) es ist prinzipiell möglich, von den völlig schwarzen Kristallproben in Reflexion Ramanspektren von beachtlicher Güte zu erhalten
- b) die Güte der Oberflächen ist von entscheidender Bedeutung für die Beobachtbarkeit von Lichtstreuungseffekten; eine

nicht "optisch polierte" Oberfläche führt zu einem enormen Anstieg des optischen Untergrundes und zudem zu einer starken Erhitzung der Probe durch die einfallende Laserleistung.

- c) chemische Verunreinigungen im Kristallmaterial führen bei geringer Laserleistung zu einem hohen optischen Untergrund (Fluoreszenz), bei höherer Laserleistung zu Brennstellen auf der Oberfläche des Kristalls, die zumindest das Messen von Kristalleffekten unmöglich machen, wenn nicht der Kristall sogar zerstört wird.
- d) die Kristalle der Firma Airtron lieferten gute Spektren (die ersten Raman-Spektren von YIG), diese Kristalle sind die einzigen, die selbst bei hohen Laserleistungen (Messungen bis 1,5 W, fokussiert) nicht merklich erwärmt werden.

1.1.2. Röntgenaufnahmen nach dem Laue-Verfahren zur Kontrolle der Kristallgüte und der Orientierungen

Zur Kontrolle sowohl des einkristallinen Aufbaus als auch der Orientierungen wurden an allen Kristallen Röntgenuntersuchungen nach dem Laue-Verfahren durchgeführt. Die Kristalle der Firma Airtron zeigten bei diesen Aufnahmen eine Maximalabweichung von 3° von den Orientierungsangaben der Lieferfirma. Die Aufnahmen enthielten auch keinen Hinweis auf mögliche Kristallfehler.

1.1.3. Kristallproben für die optischen Untersuchungen der Abschnitte IV.1.3. und IV.1.4.

Die Lichtstreuexperimente in den Abschnitten IV.1.3. und IV.1.4. wurden ausschließlich an Einkristallen der Firma Airtron durchgeführt. Sie gibt für die von ihr gelieferten Yttriumeisengranate eine Reinheit von 99,9999% an. Die Sättigungsmagnetisierung $4 \pi M_s$ für dieses Material beträgt 1780 Gauss, der Curiepunkt liegt bei 548,2 K. Die Güte des gelieferten Materials wird von der Lieferfirma durch die Aufnahme von Infrarot-Absorptionsspektren kontrolliert. Diese Kontrolle wurde von uns wiederholt.

Für die optischen Messungen in Abschnitt IV.1.3. (632,8 nm Erregung) wurde als Kristallprobe ein Plättchen der Abmessungen $4 \times 4 \times 0,1 \text{ mm}^3$ verwendet. Die (110)-Flächen dieses Kristalls hatten einen Oberflächenfeinschliff bis zur Güte der optischen Politur erhalten. Die Kanten des Plättchens waren identisch mit der kristallographischen $\langle 001 \rangle$ - bzw. $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung.

Bei den Experimenten in Abschnitt IV.1.5. wurde zusätzlich noch eine Einkristallprobe der Abmessungen $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ eingesetzt. Zwei gegenüberliegende Flächen ((100)-Flächen) dieses Kubus waren von der Lieferfirma ebenfalls optisch poliert worden.

1.2. Thermostatisierung der Proben und Temperaturmessung

1.2.1. Thermostat

Zur Thermostatisierung der YIG-Kristalle bei verschiedenen Temperaturen T innerhalb des Intervalls $10^{-5} \leq |(T-T_c)/T_c| \leq 10^{-1}$ um die magnetische Phasenumwandlungstemperatur T_c wurde eine spezielle Heizkammer entwickelt (siehe Abb. IV.1). Sie besteht aus einem Ofenblock (OB, massiver Kupferzylinder, $\varnothing$ 30 mm, Länge 60 mm), in dessen Mantelfläche eine sehr eng bifilar gewickelte Heizschlange (Philips Heizleiter NcI 0.5) eingelassen ist. Die im Vergleich zur Probe ($4 \times 4 \times 0,1$ bzw. $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$) unverhältnismäßig große Kupfermasse garantiert eine große Wärmekapazität des Ofens, wodurch kurzzeitige Temperaturschwankungen des Heizleiters und der Thermostatenaußenwand weitgehend vom Kristall (K) abgehalten werden. Um trotz der großen Kupfermasse ein Heizsystem von geringer Trägheit zu erhalten wurde die Heizung "kontinuierlich" über die ganze Mantelfläche verteilt (vier Meter Heizleiter auf 0,06 m Blocklänge). Die eingespeiste Heizleistung von nur 15 W genügt um die Phasenumwandlungstemperatur zu erreichen.

Ein schwieriges Problem war der einwandfreie thermische Kontakt zwischen Kristall und Heizvorrichtung. Ein Aufkleben der Proben auf den Ofen scheiterte an der geringen thermischen Leitfähigkeit aller verfügbaren Hochtemperaturkleber. Zudem zeigten Voruntersuchungen, daß ein Temperaturgefälle im Kristallvolumen nur zu vermeiden ist, wenn der Kristall ganz

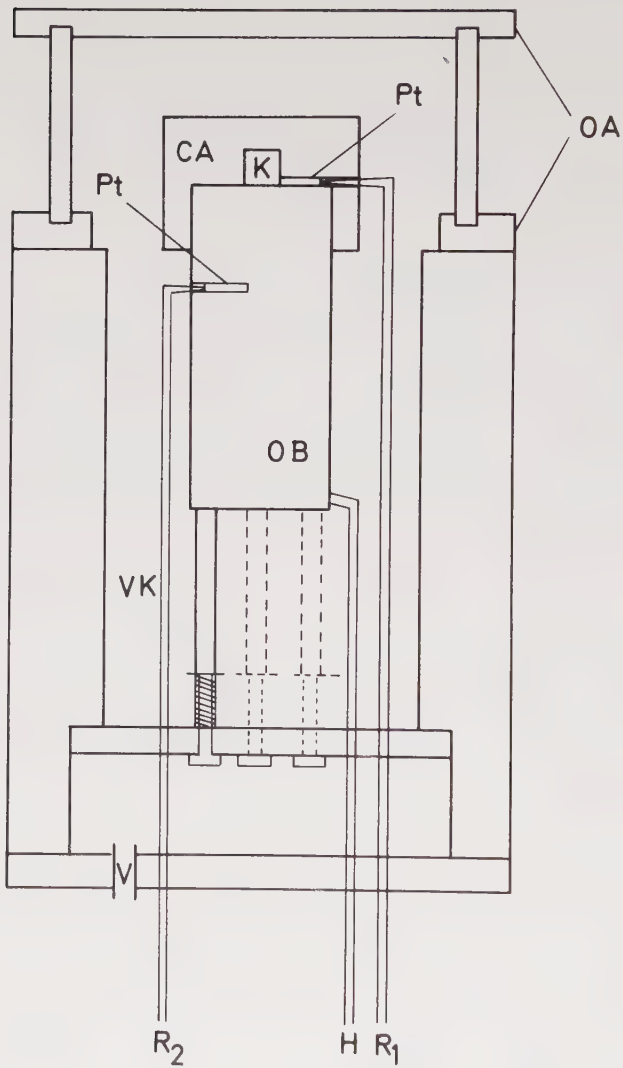
von einem Medium homogener Temperatur umgeben wird. Im Thermostaten sitzt der Kristall (K) in einem anliegenden Kupferaufsatz (CA) und wird mit einer polierten Fläche auf die vorbehandelte Oberfläche des Ofenblocks aufgedrückt. Ein Einebnen und Polieren mit Diamantpaste (Feinschliff $0,25\mu$ Korngröße) ergab als Vorbehandlung der Ofenoberfläche den besten thermischen Kontakt zwischen (K) und (OB).

Um eine gute thermische Isolierung der Einheit Ofen und Kristall von der Umgebung zu erreichen sitzt der Ofen auf Stenanfüßen in einer Vakuumkammer (10^{-2} Torr). Die Stenanstützen dienen außer der Wäremisolierung noch der Justierung. Über seine Dreipunktaufhängung kann der Ofenblock und mit ihm der Kristall relativ zum optischen Aufsatz (OA) bewegt werden.

Zur Temperaturbestimmung enthalten sowohl Heizblock wie auch Kupferaufsatz Passbohrungen, die der Aufnahme von 100 Ohm Platin-Eichwiderständen (Pt) dienen. Die Temperaturen von Kristall und Ofen ergeben sich aus den Widerstandswerten R_1 und R_2 .

Abb. IV.1 : Aufbau des Thermostaten

(zur Bedeutung der Symbole siehe Abschnitt IV.1.2.1.)



1.2.2. Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung wurden sehr kleine geeichte 100 Ohm Platin-Widerstände der Firma Degussa verwendet (Typenbezeichnung W 60/50, Abmessungen 1,9x15 mm). Die Widerstände und ihre Änderungen mit der Temperatur konnten nahezu leistungslos mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen werden. Die elektronisch verstärkte Abweichung von einem temperaturkonstanten Vergleichswiderstand wurde registriert. Da der Phasenumwandlungspunkt über das physikalische Verhalten des Systems, z.B. über die Suszeptibilität der Probe, siehe unten, bestimmt werden kann, genügt es, alle Temperaturmessungen bzw. Widerstandsbestimmungen auf diesen Fixpunkt zu beziehen. Die Widerstandsfühler mit nachgeschalteter Elektronik erlauben das Messen von Änderungen der Temperatur um ca. 0,001 K. Die relative Genauigkeit der Temperaturbestimmung hängt vom Abstand der Meßtemperatur zur Eichtemperatur (T_c) ab, in der Nähe der Eichtemperatur ist sie 0,001 K. Die absolute Genauigkeit der Temperaturbestimmung beträgt ca 2 K, da die absolute Lage der Umwandlungstemperatur nicht bestimmt wurde.

1.2.3. Temperatursteuerung

Die Art der in Abschnitt IV.1.2.2. angegebenen Temperaturmessung führt zu einem eindeutigen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Widerstand der Temperaturfühler. Die Vorgabe der gewünschten Versuchstemperatur erfolgt über die Einstellung eines errechneten Vergleichswiderstandes in der Wheatstoneschen Brückenschaltung. Ein elektronischer Verstärker liefert dann

ein Signal, dessen Höhe proportional zur Abweichung zwischen gewünschter Temperatur und tatsächlicher Proben­temperatur ist. Mit Hilfe dieses Abweichungssignals wird der Heizstrom des Thermostaten moduliert (Knaur-Universalregler). Durch geeignete Wahl der Dämpfung des Modulations-Regelkreises und Vorgabe eines bestimmten Heizstromes bei verschwindender Abweichung zwischen Proben­temperatur und Steuertemperatur kann ein Schwingen der geregelten Temperatur verhindert werden. Es wird unter diesen Bedingungen auch jede neu eingestellte Experimentiertemperatur asymptotisch erreicht. Die Daten für Leistungsvorgabe und Dämpfung des Regelkreises wurden für die verschiedenen Experimentiertemperaturen in Vorversuchen bestimmt.

Die hier beschriebene Temperatursteuerung erlaubt es, Proben im Thermostaten (siehe Abschnitt IV.1.2.1.) bei 550 K auf besser als 0,01 K zu stabilisieren.

1.2.4. Eichung der Temperatur im Thermostaten durch Bestimmung der komplexen Suszeptibilität

Die Bestimmung der kritischen Temperatur erfolgte indirekt über eine Messung der Suszeptibilität. Herzum (53) entwickelte ein Verfahren, das es gestattet, sowohl den Real- als auch den Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Dazu wird der komplexe Widerstand einer Spule, die als Kern das magnetische Probenmaterial enthält, gemessen. Da der Imaginärteil der Suszeptibilität χ'' bei T_c einen charakteristischen steilen Abfall aufweist, kann

die Aufnahme von χ'' als Funktion der Temperatur zur Bestimmung der relativen Lage von T_C und somit zur Eichung der gesamten Einheit Thermostat und Temperaturmesskreis herangezogen werden.

Die Aufnahme der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur wurde für die Granatkristalle der verschiedenen Hersteller (siehe Abschnitt IV.1.1.) durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß der steile Abfall im Imaginärteil der Suszeptibilität auf ein Temperaturintervall von ca. 1 K beschränkt war, wenn als Spulenkerne YIG-Kristalle der Firma Airtron verwendet wurden (siehe Abb. IV.2a). Bei den anderen Proben erstreckte sich der Abfall von χ'' über größere Temperaturintervalle, im extremen Fall bei dem Kristall des Fernmelde-technischen Institutes Darmstadt, über fast 10 K (siehe Abb. IV.2b). Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß in diesen Kristallen starke Verunreinigungen enthalten, bzw. auf den Eisen-Untergittern Fremdatome in das Kristallgitter eingebaut sind. Zur Untersuchung der Lichtstreuung in Abschnitt IV.1.3. und IV.1.4. wurden aus diesem Grund nur Kristalle der Firma Airtron verwendet.

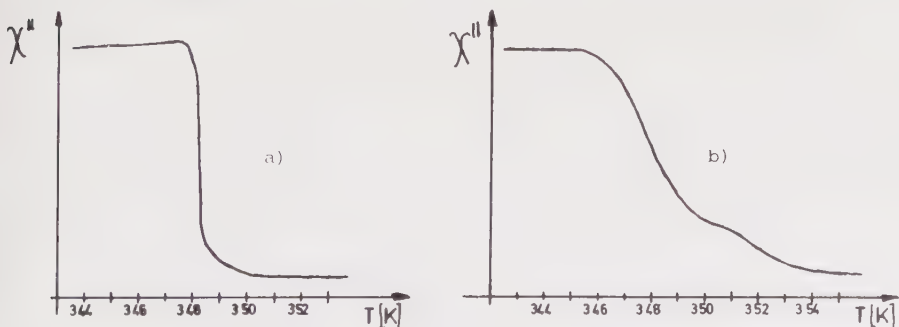


Abb. IV.2 : Suszeptibilität (Imaginärteil) als Funktion der Temperatur für zwei verschiedene YIG-Kristallproben

1.3. Messung des einfach-differentiellen Streuquerschnittes bei 632,8 nm Erregung

1.3.1. Optischer Aufbau zur Durchführung der Messungen

Wie schon in Abschnitt III.1.4.1. beschrieben, absorbieren die YIG-Kristalle im sichtbaren Spektralbereich stark. Deshalb wurde für die Untersuchung der elastischen Lichtstreuung eine spezielle Anordnung aufgebaut, bei der die in Abschnitt IV.1.1.1. gewonnenen Erfahrungen bezüglich der Unterdrückung des optischen Untergrundes bei möglichst großer Wechselwirkung zwischen Probe und Strahlung Anwendung fanden.

Die unter einem Winkel von 45° gegen das Einfallslot auf die Oberfläche des Kristalls auftreffende Strahlung wird mit einer Gesamtablenkung von 90° von der optisch sehr gut polierten Oberfläche gespiegelt. Beobachtet und registriert wird das Streulicht, das die Probe in Richtung des Einfallslotes verläßt. Mit dieser Streugeometrie kann verhindert werden, daß der gemessene diffuse Streulichtuntergrund durch Reflexion der direkten Laserstrahlung angehoben wird und erwartete Temperatureffekte des Streulichtes möglicherweise verdeckt.

Um Mehrfachreflexionen im Thermostaten zu vermeiden wurde ein Thermostatenkopf konstruiert, bei dem alle Fenster genau senkrecht zu den sie durchsetzenden Strahlen stehen. Die zum Kristall führenden Bohrungen im Kupferaufsatz des Ofens verhindern zudem das Eintreten, bzw. das Austreten von Strahlung unter Winkeln die von der oben angegebenen Streugeometrie abweichen.

Die Lage des Kristalls war bezüglich der Einfallrichtung des Laserstrahles sowohl über eine Dreipunktaufhängung des Ofenblocks an seinen Stenanstützen (Justierung des Ofens innerhalb der Vakuumkammer) als auch über Gesamtverschiebungen der Vakuumkammer (drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgrade über einen Justierfuß) justierbar.

Als Lichtquelle diente bei den Versuchen ein He-Ne Gaslaser (Spectra Physics, Modell 125), dessen Leistung auf 10 mW begrenzt wurde, um einen Aufheizeffekt der Probe (infolge der starken Absorption) und dadurch ein Zerstören des gerade am Phasenumwandlungspunkt besonders wichtigen thermischen Gleichgewichtes zu verhindern. Auf den relativ großen Laser wurde zurückgegriffen, da nur er die nötige Stabilität besitzt, um ein "beam walking" während der langen Versuchsreihen zu vermeiden.

Der optische Aufbau der Streuanordnung ist in Abb. IV.3 wiedergegeben. Hier fällt in Richtung 1 der Laserstrahl durch das Fenster (EF) in den Thermostaten ein. Die langbrennweitige Linse L_1 fokussiert das Lichtbündel auf die Oberfläche des Kristalls (K). Zur Bestimmung der einfallenden Lichtleistung dient der Abgriff VL, der aus einer planparallelen Platte mit angegossener Faseroptik (54) besteht. Durch den Rotator (R) kann die Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung angegeben werden. Der vom Kristall gespiegelte Laserstrahl verläßt die Probenkammer durch das Austrittsfenster (AF) und fällt dann zur Bestimmung seiner Intensität auf ein Leistungsmeßgerät (LM).

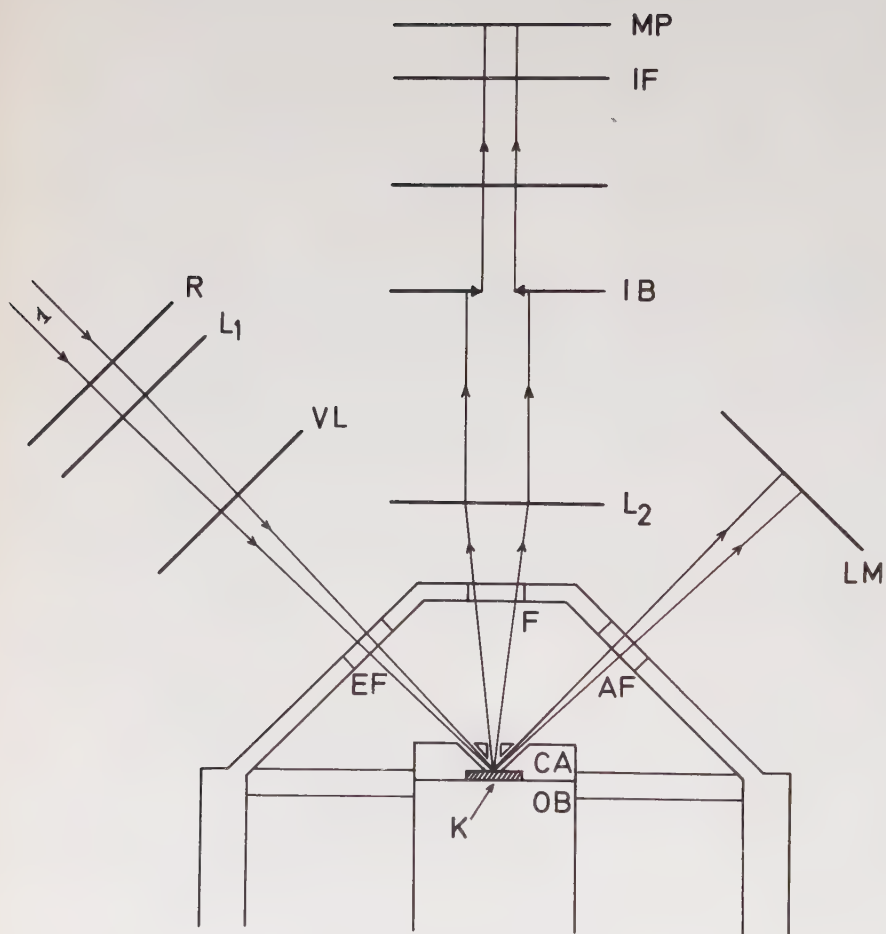


Abb. IV.3 : Optischer Aufbau zur Registrierung des Streulichtes bei Erregung mit 632,8 nm (zur Bedeutung der Symbole siehe Abschnitt IV.1.3.1.)

Die diffuse Streustrahlung wird senkrecht zur Kristalloberfläche durch das Fenster (F) beobachtet. Dabei befindet sich die Oberfläche des Kristalls genau innerhalb der Brennweite der Linse L_2 . Eine Irisblende (IB) engt das nach L_2 parallele Strahlenbündel ein, wodurch die Abbildung der leuchtenden Bohrungsränder in (CA) auf die Photokathode (MP) verhindert wird. Durch den Polarisator (P) kann man die Polarisationsrichtung der registrierten Streustrahlung vorgeben. Vor dem Photomultiplier ((MP), RCA 7265, S 20 Charakteristik) steht ein schmalbandiges Interferenzfilter (IF), das nur Licht der Laserwellenlänge $\pm 5 \text{ \AA}$ auf die Photokathode auftreffen läßt.

1.3.2. Elektronischer Aufbau zur Bestimmung der Meßgrößen

Abb. IV.4 zeigt ein Blockschaltbild des elektronischen Versuchsaufbaus zur Bestimmung der gestreuten Lichtleistung als Funktion der Temperatur. Das Experiment liefert die optischen Signale Reflexionslicht (RL), Vergleichslicht (VL) und Meßlicht (ML) sowie von den beiden Pt-Widerstandsfühlern die Widerstandswerte R_1 und R_2 . Im Leistungsmeßgerät (LM) wird ein elektrisches Signal S_7 proportional zur Leistung des an der Probe reflektierten Lichtes gebildet. Die beiden Multiplier (VM) und (MP) geben die elektronischen Signale S_1 und S_2 . S_1 ist proportional zur Leistung der einfallenden Laserstrahlung I_0 und S_2 zu der von der Probe diffus gestreuten Leistung I_s . Aus den im Zweikanalverstärker elektronisch ver-

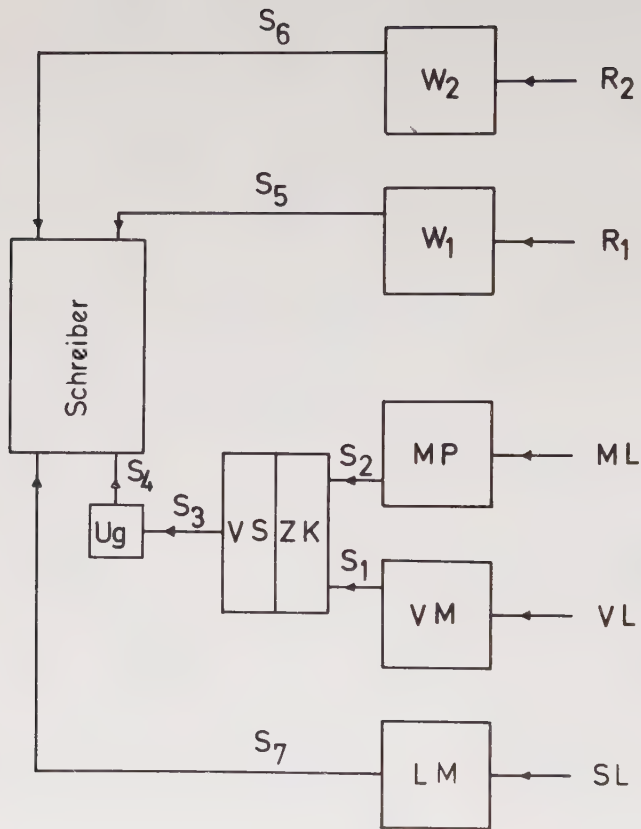


Abb. IV.3 : Blockschaltbild des elektronischen Versuchsaufbaus zur Bestimmung der gestreuten Lichtleistung bei Erregung mit 632,8 nm. Die Symbole der Schaltung sind in Abschnitt IV.1.3.2. erklärt

stärkten Größen S_1 und S_2 bildet die Verhältnisschaltung (VS) den Quotienten $S_3 \sim S_2/S_1$. Mit S_3 erhält man somit ein elektrisches Signal, das proportional zur gestreuten Leistung und unabhängig von der eingestrahlten Laserleistung ist. Um kleine Veränderungen des Signals S_3 noch nachweisen zu können, legt U_g an S_3 eine konstante Gegenspannung an. Der Schreiber registriert mit großer Empfindlichkeit die Größe $S_4 = S_3 - U_g$. Die Ausgangssignale S_5 und S_6 der Wheatstonebrücken W_1 und W_2 sind proportional zu den Temperaturen des Ofens (T_1) und des Kristalls (T_2).

1.3.3. Messung der elastisch gestreuten Lichtleistung

Durch Einstufierung der optischen Anordnung läßt sich in der vorgegebenen Streugeometrie (siehe Abschnitt IV.1.3.1.) die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der einfallenden Lichtwelle entweder in die kristallographische z-Richtung oder in die y-Richtung legen. Für die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der gestreuten Welle kann man die z-Richtung oder die Richtung der Winkelhalbierenden in der xy-Ebene ((y-x)) auswählen. Die aus einfallendem Laserstrahl, reflektiertem Laserstrahl und Beobachtungsrichtung aufgespannte Ebene wird parallel zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Kante des Kristalls justiert und die Beobachtungsrichtung ($\langle 110 \rangle$) senkrecht auf die Kristalloberfläche ausgerichtet. Bei den beiden Polarisationsmöglichkeiten des einfallenden Laserstrahles -senkrecht oder parallel zur Streuebene- liegen dann die elektrischen Vektoren einmal in z-Richtung, das andere Mal in y-Richtung. Beim gestreuten Licht entsprechen diese beiden Schwingungsrichtungen der z-($\perp$) bzw. der (y-x)-Richtung ($\parallel$).

Auf die Betrachtung der Polarisationen, die sich bei Berücksichtigung der Brechung ergeben würden, kann verzichtet werden. Licht der Wellenlänge 632,8 nm dringt, wegen der starken Absorption von YIG, nur ca. $1\mu\text{m}$ in den Kristall ein. Eine beobachtbare Wechselwirkung zwischen Licht und Kristall findet damit hauptsächlich an der Oberfläche statt.

Die Streulichtmessungen fanden bei Temperaturen T in einem Bereich zwischen $(T_c - 50) \leq T \leq (T_c + 50)$ K statt. Die Temperaturschritte für die Meßpunkte betrugen 0,5 K für Temperaturen außerhalb des Bereiches $(T_c - 5) \leq T \leq (T_c + 5)$ K. Innerhalb dieses Bereiches wurden Temperaturschritte von 0,05 K gewählt. Im relativen Maßstab $\varepsilon = |(T - T_c)/T_c|$ entsprechen die Schritte ε -Werten von 10^{-3} bzw. 10^{-4} . Die Temperatur der Kristallproben konnte sowohl räumlich als auch zeitlich auf ca. 0,01 K konstant gehalten werden oder im relativen Maßstab $2 \cdot 10^{-5}$. Ein Aufheizen der Kristallproben durch die bei den Streuexperimenten eingestrahlte Leistung des Lasers ist auszuschließen, nachdem in Voruntersuchungen bei der zehnfachen eingestrahlten Leistung nur eine Erwärmung der Probe um 0,05 K gemessen wurde.

Es wurden Meßreihen der gestreuten Lichtleistung I_{zz} , I_{yz} und $I_{z(y-x)}$ durchgeführt. Dabei beziehen sich die Indizes auf die Polarisationsrichtungen der einfallenden und der gestreuten Lichtwelle, ausgedrückt durch die kristallographischen Richtungen.

Aus den verschiedenen Polarisationen lassen sich folgende

Informationen gewinnen: Die Meßreihe I_{zz} entspricht polarisierter Streuung. Mit I_{zz} wird nur der Anteil der Streustrahlung vermessen, bei dem keine Drehung der Polarisations-ebene beim Streuprozess stattfindet. Im Gegensatz dazu gibt I_{yz} gerade die Leistung der Streustrahlung wieder, deren Polarisations-ebene um 90^0 gegen die der einfallenden Welle verdreht ist. Dieser Streuung entspricht ein anisotroper Streuvorgang. Die Meßreihe $I_{z(y-x)}$ liefert dieselbe Information wie I_{yz} , jedoch für eine andere kristallographische Richtung.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit tritt, wie Abb. IV.5 entnommen werden kann, keine Veränderung der gestreuten Lichtleistung als Funktion der Temperatur in der Nähe der magnetischen Phasenumwandlung auf.

Die Leistung des von der Probe reflektierten Laserlichtes, die bei allen Versuchsreihen mitregistriert wurde, zeigt ebenfalls keine Abhängigkeit von der Temperatur, die auf einen Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung auf den Streuprozess schließen lassen könnte.

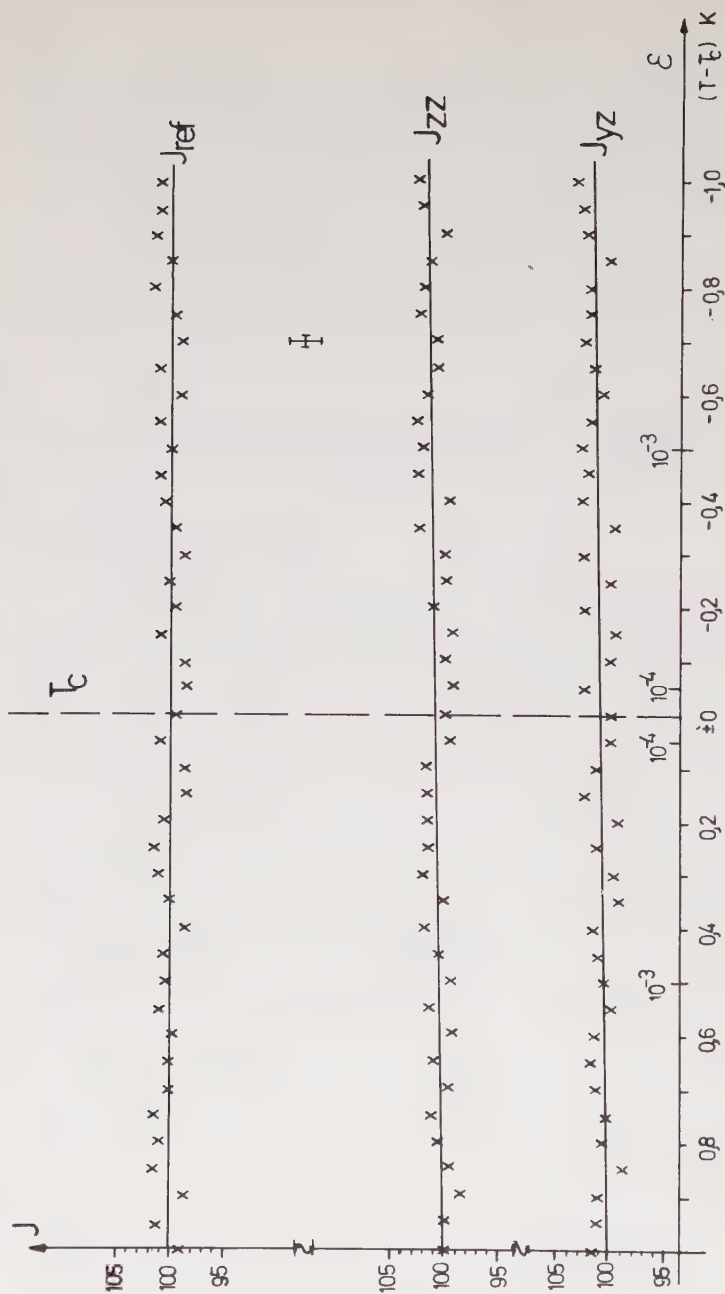


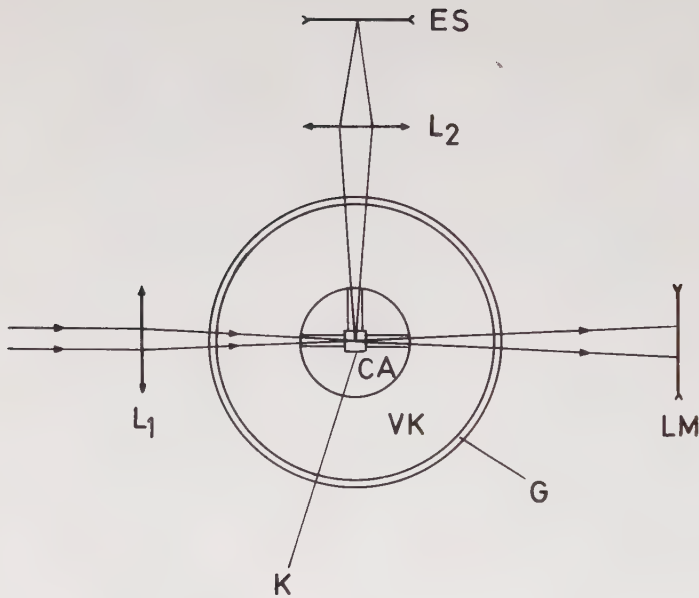
Abb. IV.5 : Reflektierte (J_{ref}) bzw. gestreute (J_{zz} und J_{yz}) Lichtleistung (rel. Einheiten, normiert) in der Nähe der Phasenumwandlung von YIG bei Erregung mit Licht der Wellenlänge 632,8 nm

1.4. Messung des einfach-differentiellen Streuquerschnitts bei infraroter He-Ne Lasererregung (1150 nm)

Bei den in Abschnitt IV.1.3. beschriebenen Messungen kann wegen der starken Absorption der Granate nur in Reflexion gemessen werden. Bei diesen Messungen ist demnach die Beschaffenheit der Oberfläche von entscheidendem Einfluß auf die Meßgenauigkeit von Streueffekten. Schon mikroskopische Verunreinigungen oder kleine Unebenheiten können einen Streulichtpegel verursachen, der temperaturabhängige Streulichteffekte verdeckt, wenn diese Effekte in derselben Größenordnung liegen wie der Untergrund. In Abschnitt IV.1.3.3. wurde kein Anwachsen der elastischen Lichtstreuung in der kritischen Umgebung des magnetischen Phasenumwandlungspunktes von YIG gefunden. Um das Argument auszuschließen, eventuelle Oberflächeneffekte hätten einen möglichen schwachen Effekt verdeckt, wurden die nachfolgend beschriebenen Streuexperimente im infraroten Spektralbereich durchgeführt, da bei der nun verwendeten Wellenlänge ein Volumenstreuprozess in Rechtwinkelstreuengeometrie beobachtet werden kann.

1.4.1. Optischer Aufbau zur Durchführung der Messungen

Zur Messung der elastisch gestreuten Lichtleistung mit Erregung im nahen Infraroten wurde die in Abb. IV.6 dargestellte 90°-Streuanordnung aufgebaut. Als Erregerlichtquelle diente ein He-Ne-Gaslaser (Spectra Physics, Mod 125) mit der infraroten 1150 nm Emissionslinie und einer Ausgangsleistung von ca. 20 mW.



- L_1 und L_2 : Linsen
 K : Kristall
 CA : Ummantelung des Kristalls aus Kupfer
 VK : Vakuumkammer
 G : Glaszylinder
 LM : Leistungsmeßgerät
 ES : Eingangsspalt des Spektrometers

Abb. IV.6 : Optische Versuchsanordnung zur Durchführung der Streuexperimente bei Erregung mit 1150 nm. Die Zeichnung gibt einen Schnitt durch den Thermostaten wider

Auf diesen verhältnismäßig lichtschwachen Laserübergang mußte zurückgegriffen werden, nachdem die 1060 nm Linie eines Nd:YAG-Lasers sich bei Voruntersuchungen als ungeeignet erwies. Die Absorption der Yttriumeisengranatkristalle war, besonders bei höheren Temperaturen, bei dieser Wellenlänge noch zu stark, um Messungen in Durchstrahlrichtung zu ermöglichen.

Der in Abschnitt IV.1.2.1. beschriebene Thermostat erhielt für die neuen Messungen einen Kupferaufsatz (CA) für den nun notwendigen Strahlenverlauf, die Vakuumkammer wurde mit einem zylindrischen Glasaufsatz (G) abgeschlossen. Sowohl der einfallende als auch der aus der Probe austretende Laserstrahl durchsetzen den Glaszylinder senkrecht um an den optischen Flächen möglichst wenig diffuses Streulicht zu erzeugen. Mit Hilfe der Linse L_1 wird der Laserstrahl in das Streuvolumen der Probe fokussiert. Die Linse L_2 bildet das in 90° -Richtung gestreute Licht auf den Eintrittsspalt des Spektrometers ab (Czerny-Turner Doppelmonochromator der Firma Jarrell Ash, Typ 25-103, ebene Reflexionsgitter, Gitterkonstante 590/mm, Meßbereich in erster Ordnung 900 bis 1300 nm). Als Lichtdetektor diente eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte InAs-Halbleiterzelle (Typ A-100 der Firma Barnes Engineering, Stanford, USA), da die effektive Empfindlichkeit der Photomultiplier in dem interessierenden Spektralbereich zu klein ist.

1.4.2. Elektronischer Aufbau zur Bestimmung der Meßgrößen

Um das von der 1150 nm Lasererregung stammende optische Signal

vom optischen und elektronischen Untergrund zu trennen, wurde mit einer phasenempfindlichen Wechselstromverstärkung und -registrierung gearbeitet. In Abb. IV.7 ist der schematische Aufbau der gesamten Meßanordnung dargestellt. Ein Chopper (Ch) zerhackt den Laserstrahl mechanisch mit einer durch die Lochscheibe und ihre Rotationsfrequenz vorgegebenen Frequenz. Der nun diskontinuierliche Laserstrahl fällt in den Thermostaten (Th) ein, durchsetzt den Kristall (K) und fällt anschließend auf das Leistungsmeßgerät (LM). Im Spektrometer wird die interessierende Wellenlänge der Streustrahlung selektiert und auf eine InAs-Halbleiterzelle gegeben. Die Wechselspannung der Halbleiterzelle (SigAC) gelangt über einen Vorverstärker (PR) in den Signaleingang des Lock-In Verstärkers. In den Vergleichseingang des Lock-In Verstärkers geht ein Signal (RefAC), das am Chopper selbst abgegriffen wird und die Frequenz der Laserunterbrechungen besitzt. Bei geeigneter Phasenvorgabe zwischen Meßsignal und Vergleichssignal liefert der Lock-In Verstärker nun eine Spannung (DC), die proportional zur Leistung der Streustrahlung ist. Alle Lichtanteile, die nicht von der Lasererregung stammen, werden durch das Lock-In-Verfahren eliminiert.

Ein Vierkomponentenschreiber registriert die Ausgangsspannung des Lock-In Verstärkers und damit die Leistung der Streustrahlung. Die über ein Leistungsmeßgerät bestimmte Leistung der Laserstrahlung nach der Probe, sowie die beiden Temperaturen von Ofen und Kristall werden ebenfalls registriert. Die Temperaturen werden über die Wheatstonebrücken W_1 und W_2 aus den Wider-

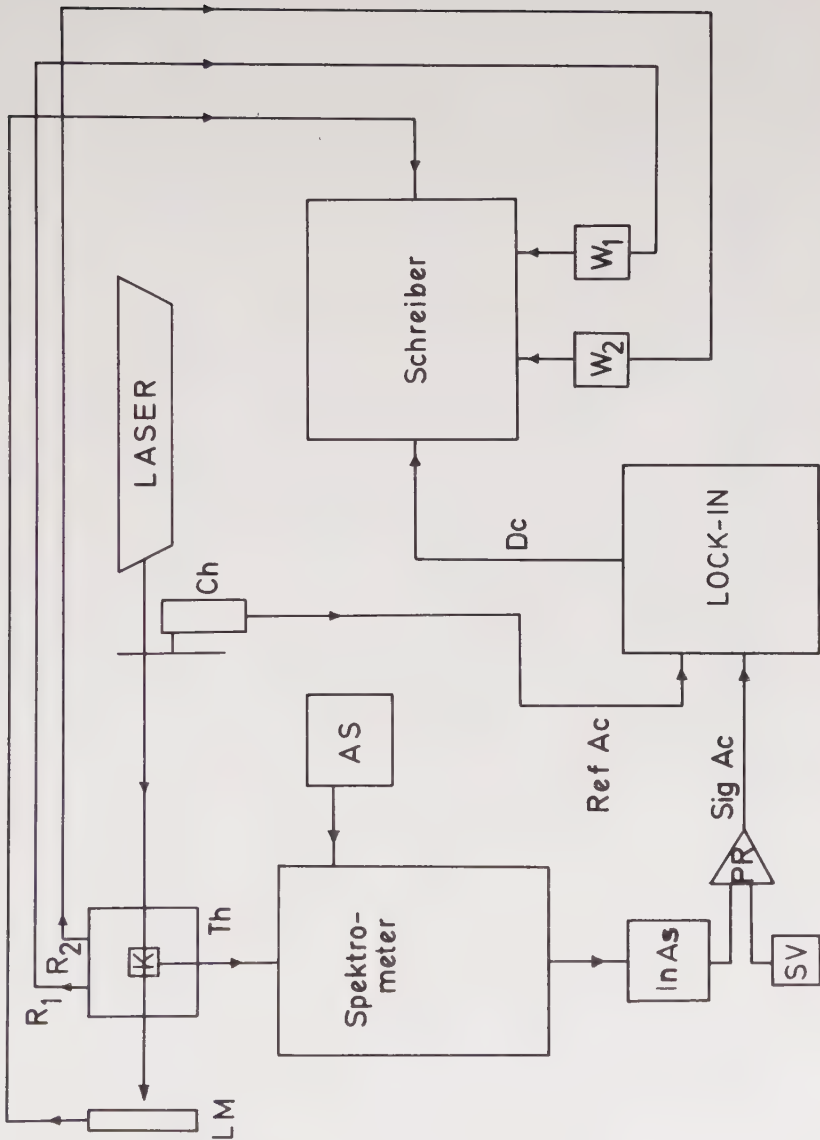


Abb. IV.7 : Blockschaltbild zum Versuchsaufbau für Streulichtmessungen als Funktion der Temperatur im infraroten Spektralbereich

ständen R_1 und R_2 bestimmt (siehe Abschnitt IV.1.2.).

Zur kontinuierlichen Registrierung der nicht frequenzverschobenen Streustrahlung wurde eine Abtastautomatik (AS) gebaut, die über Kommandos an das Spektrometersteuergerät ein vorgegebenes Energieintervall ohne Unterbrechung abtasten ließ.

1.4.3. Messungen der elastisch gestreuten Lichtleistung bei 1150 nm Erregung

In dem Temperaturintervall $T_c - 50 \leq T \leq T_c + 50$ K wurde die Leistung I_s des gestreuten Lichtes vermessen. Die ebenfalls registrierte Leistung der durchgehenden Strahlung erlaubt eine Korrektur von I_s bezüglich der zunehmenden, temperaturabhängigen Absorption. Die Temperaturschritte der Meßreihen waren 0,5 K, bis auf das Temperaturintervall $|T - T_c| \leq 5$ K, in dem kleinere Temperaturschritte von 0,05 K gewählt wurden. Die Temperatur der Probe war auf 0,01 K oder im relativen Maßstab auf $2 \cdot 10^{-5}$ konstant. Im relativen Maßstab $\varepsilon = |T - T_c|/T_c$ entsprechen die Temperaturschritte in der weiteren Umgebung von T_c einem Wert von 10^{-3} , im Bereich um die Phasenumwandlungstemperatur 10^{-4} .

Für die gemessenen und bezüglich der temperaturabhängigen Absorption korrigierten Lichtleistungen I_{xz} , I_{xy} , I_{yy} und I_{yz} (die unteren Indizes geben die Polarisation der einfallenden, bzw. der gestreuten Lichtwelle bezüglich der kristallographischen Richtungen an) als Funktion der Temperatur, konnte kein

Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung auf die gestreute Leistung gefunden werden.

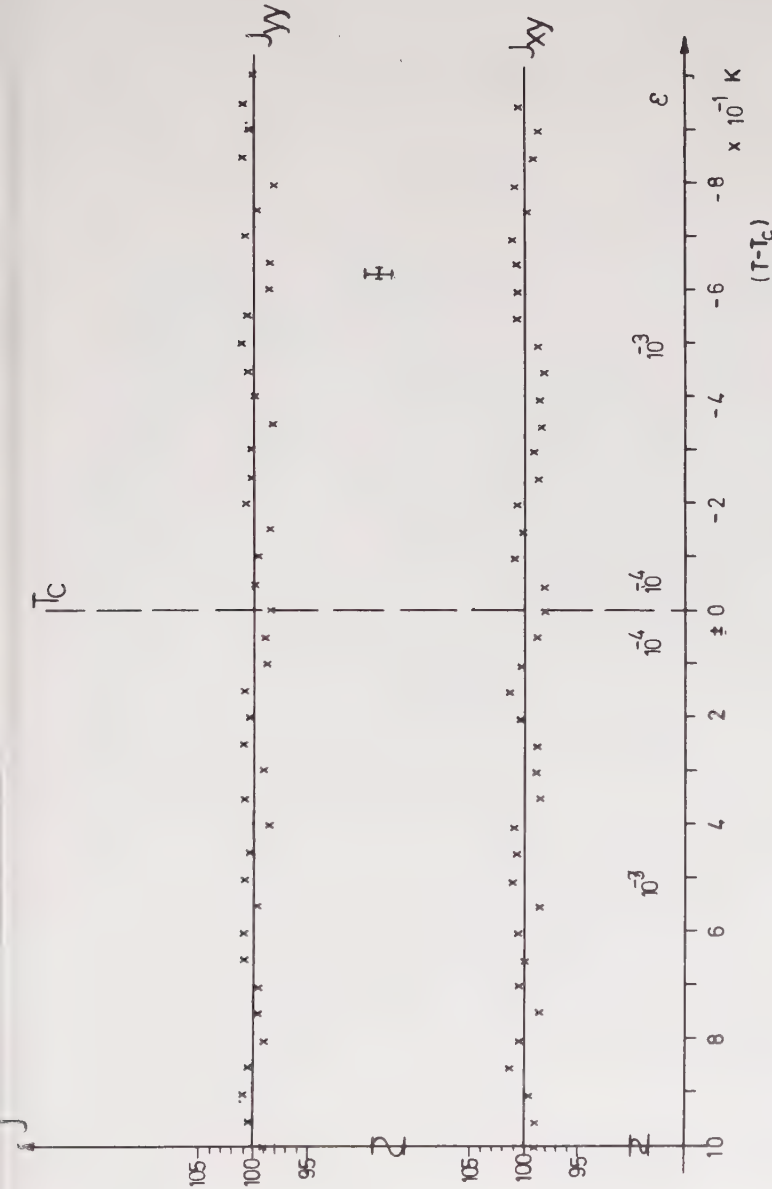


Abb. IV.8 : Polarisiert (J_H) und depolarisiert (J_V) gestreute Lichtleistung (rel. Einheiten, normiert) in der Nähe der Phasenumwandlung von YIG bei Erregung mit Licht der Wellenlänge 1150 nm

2. EISENBORAT (FeBO_3)

2.1. Vorzüge von Eisenboratkristallen für Lichtstreuungsexperimente

Als die vorliegende Arbeit begonnen wurde, gab es nur metallische oder schwarze Materialien, die bei Zimmertemperatur noch ein magnetisches Moment aufweisen. Die starke Absorption der magnetischen Substanzen im sichtbaren Spektralbereich erschwert die Durchführung von Lichtstreuexperimenten entscheidend. Aus diesem Grund waren spektroskopische Untersuchungen im wesentlichen auf transparente magnetische Materialien beschränkt. Diese zeigen jedoch alle erst bei sehr tiefen Temperaturen eine magnetische Ordnung. Möchte man jedoch den Wechselwirkungsmechanismus zwischen Substanz und Lichtwelle in einem Temperaturbereich untersuchen, in dem die sogenannten kritischen Phänomene auftreten, dann ist man gezwungen, sehr nahe an die kritische Temperatur heranzukommen. Die kritischen Erscheinungen sind nur bei Temperaturen T zu beobachten, für die die Beziehung $\epsilon = |(T - T_c)/T_c| \approx 10^{-2}$ gilt. Dies bedeutet, daß für ein vorgegebenes ϵ der Abstand zur kritischen Temperatur T_c umso kleiner wird, je tiefer die kritische Temperatur selbst liegt. Um bei der Substanz MnF_2 ($T_c = 67 \text{ K}$) in den kritischen Bereich zu kommen, muß die Probe mindestens auf $0,06 \text{ K}$ bei T_c thermostatisiert werden, wogegen für YIG ($T_c = 548,2 \text{ K}$) schon eine Thermostatisierung von $0,5 \text{ K}$ genügt.

Im Jahre 1969 erschien die erste Arbeit, die sich mit den

magnetooptischen Eigenschaften von FeBO_3 beschäftigte (Kurtzing (47)). Dieses Material zeigt bei Zimmertemperatur ein magnetisches Moment (die Umwandlungstemperatur liegt bei $T_c = 348 \text{ K}$) und besitzt bei $525,0 \text{ nm}$ ein Absorptionsminimum von 39 cm^{-1} . Die Sättigungsmagnetisierung liegt bei 115 G (siehe Abschnitt III.3.).

2.2. Herstellung von Eisenborat-Einkristallen

Aus den oben erwähnten Gründen erschien es äußerst interessant Lichtstreuexperimente mit der ferrimagnetischen Substanz FeBO_3 durchzuführen. Da diese Substanz zur Zeit noch nicht käuflich zu erwerben ist, wurde sie speziell für die vorliegende Arbeit am Institut für anorganische Chemie von den Herren Abersfelder, Just und Nickl gezüchtet. Dabei wurde ein Züchtungsverfahren entwickelt, das auf den Literaturangaben zur Züchtung von FeBO_3 -Einkristallen aufbaut. Das von Bernal (55) angegebene Verfahren erwies sich als ungeeignet, es konnten bei mehreren Versuchen nach den in (55) angegebenen Methoden keinerlei FeBO_3 -Kristalle hergestellt werden. Das nun entwickelte Züchtungsverfahren baut auf den Ausgangsmaterialien auf, die Le Craw (48) zur Züchtung verwendete. In einem Platintiegel wurden die Ausgangssubstanzen B_2O_3 , Fe_2O_3 , PbF_2 und PbO im Gewichtsverhältnis $4,6 : 2,0 : 2,82 : 0,58$ im Hochfrequenzgenerator bei 1135°C langsam aufgeschmolzen. Der Aufschmelzvorgang dauerte ungefähr eine Stunde. Danach wurde die Schmelze zehn Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann innerhalb von wenigen Minuten auf

Zimmertemperatur abgeschreckt. Bei diesem Prozeß wird die Hochtemperaturphase der Schmelze schlagartig eingefroren. Anschließend mußte die erstarrte Schmelze in einen auf 860°C vorgeheizten Rohrofen eingebracht werden. Die Temperatur von 860°C liegt knapp oberhalb der in Vorversuchen bestimmten Bildungstemperatur von FeBO_3 -Kristallen (855°C). Die nun folgende Temperung der Schmelze im Rohrofen dauerte ca. 140 Stunden, wobei die Temperatur im Zehnstundenzyklus zwischen 850°C und 860°C variiert wurde; damit wird die Bildungstemperatur von FeBO_3 -Kristallen einmal gerade unterschritten, der nächste Zyklus hält die Temperatur der Schmelze wieder über der Bildungstemperatur. Ein schnelles Abkühlen des Tiegels durch Entfernen aus dem Rohrofen beendete den Temperungsvorgang.

Nach der hier beschriebenen Methode ließen sich sehr reine Eisenborat Einkristalle, meist als hexagonale Plättchen mit Oberflächen bis zu 20 mm^2 , züchten. Die Dicke der Plättchen betrug bis zu $0,15\text{ mm}$. Den Herren Abersfelder, Just und Nickl sei an dieser Stelle für ihre Bemühungen bei der Kristallzucht, Herrn Makram, Laboratoires de Bellevue, für zwei Kristalle herzlich gedankt.

2.3. Voruntersuchungen und Auswahl der Eisenborat-Kristalle

Für die optischen Untersuchungen in den Abschnitten IV.2.4. und IV.2.5. wurden nur Proben ausgewählt, die folgende drei Voraussetzungen erfüllten:

- a) die Kristalle müssen sehr glatte Oberflächen besitzen, da

ein Polieren der dünnen Proben wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht möglich ist

- b) es dürfen sich keine Einschlüsse in den Kristallen befinden, d.h., sie müssen vollkommen klar sein
- c) die Proben müssen monokristallinen Aufbau besitzen.

Die Punkte a) und b) wurden durch Betrachten der Kristalle unter dem Mikroskop kontrolliert, Punkt c) durch Röntgenaufnahmen nach dem Laue-Verfahren.

2.4. Lichtstreuung in der Umgebung der Umwandlungstemperatur (Rayleigh-Streuung)

2.4.1. Temperiereinrichtung zur Messung der Lichtstreuung in der Nähe von T_c

Zur Thermostatisierung der FeBO_3 -Kristallproben in der Umgebung ihrer kritischen Temperatur wurde ein Zweikammerthermostat entwickelt. Die Kristallproben befinden sich im Inneren eines verschlossenen Glaszylinders (Th II in Abb. IV.10), der im thermostatisierten Wärmebad einer größeren abgeschlossenen Glaskammer (Th I) steht. In einem Flüssigkeitsthermostaten wird die Badflüssigkeit von Th I auf der gewünschten Versuchstemperatur gehalten. Die Temperaturregelung erfolgt durch ein Kontaktthermometer, das eine Zusatzheizung steuert. Eine Pumpe drückt die Flüssigkeit dann durch die Glaskammer Th I. Um in Th I eine homogene Temperatur zu erhalten, muß die Durchflußmenge der Thermostatisierflüssigkeit groß genug sein. Turbulenzen dürfen in Th I jedoch bei der Umwälzung nicht auftreten,

da diese beträchtliche Schwankungen der Leistung des Streulichtes verursachen würden (siehe optischer Versuchsaufbau in Abschnitt IV.2.4.2.).

Als Thermostatisierflüssigkeit enthielt Th I destilliertes Wasser. Dies bot sich einerseits wegen seiner hohen Transparenz und geringen Fluoreszenz im Spektralbereich der optischen Untersuchungen (514,5 nm), und andererseits wegen seiner thermischen Eigenschaften im zu regelnden Temperaturbereich um die kritische Temperatur der Probe ($T_C = 348 \text{ K}$) an.

Die Konstanz der Temperatur in Th I erwies sich als besser 0,1 K für Langzeitschwankungen. Um diese Temperaturschwankungen von der Probe fernzuhalten, wird sie in einem abgeschlossenen System (Glaszylinder Th II) untergebracht. Als Wärmekontaktsubstanz enthält Th II ebenfalls destilliertes Wasser. Neben der Kristallprobe (K), die auf einem Kupferträger (Cu) sitzt, ist ein 100 Ohm Platin-Temperaturfühler und eine Heizspirale montiert. Der Widerstand des Platinfühlers kann extern über eine Wheatstonesche Brückenschaltung bestimmt und die elektronisch verstärkte Abweichung von einem vorgegebenen Vergleichswiderstand ($\approx$ Solltemperatur) registriert werden. Die Ansteuerung der Zusatzheizung in Th II erfolgt proportional zur Abweichung des Platinfühlers vom vorgegebenen Sollwert. Im Thermostat Th II findet somit eine Feinregulierung der vom Thermostaten Th I vorgegebenen Temperatur statt. Es ist mit der beschriebenen Anordnung möglich eine gewünschte Temperatur T auf besser als 0,01 K zu stabilisieren.

2.4.2. Optische Anordnung zur Messung der elastischen Lichtstreuung nahe T_c bei Eisenborat

Abb. IV. 9a zeigt die optischen Bauelemente und den Strahlen- gang für die durchgeführten 90° -Streuexperimente. Der 514,5 nm Laserstrahl (Ar-Ionenlaser der Firma Spectra Physics, Mod. 165) durchstrahlt den Kristall (K) und fällt dann auf ein Leistungs- meßgerät (LM). Durch die Linse (L_1) wird das Lichtbündel in den Kristall fokussiert, die Linse (L_2) bildet den Laserfokus im FeBO_3 -Kristall vergrößert auf den Eingangsspalt (ES) des Spektrometers ab (Jarrell Ash Czerny Turner Doppelmonochroma- tor, Mod. 25-103).

Abb. IV.9b gibt den optischen Versuchsaufbau für Vorwärtsstreu- experimente ($k = 0$) wieder. Da bei Vorwärtsstreuung das Licht des direkten Laserstrahles prinzipiell das Kristallstreupek- trum überstrahlt, muß man versuchen, ihn auszublenden. Dazu eignet sich besonders gut die von Claus (56) entwickelte Metho- de zur Beobachtung der nahen Vorwärtsstreuung an Polaritonen. Durch Drehen des Glasklotzes (G) senkrecht zur Zeichenebene erreicht man eine Parallelverschiebung des Laserstrahles. Das Zylinderlinsensystem ZL_1 und ZL_2 bewirkt eine Änderung der Einfallrichtung proportional zur Drehung von (G) im festge- haltenen Streuzentrum des Kristalls, und gleichzeitig eine Fokussierung in das Streuvolumen. Der direkte Laserstrahl ($\hat{=}$ 0° -Vorwärtsstreuung) fällt auf die Spaltbacken eines hori- zontal stehenden Spaltes (S). Durch diesen kann nur Streulicht treten, das um einen kleinen Winkel (z.B. 1°) von der Vorwärts-

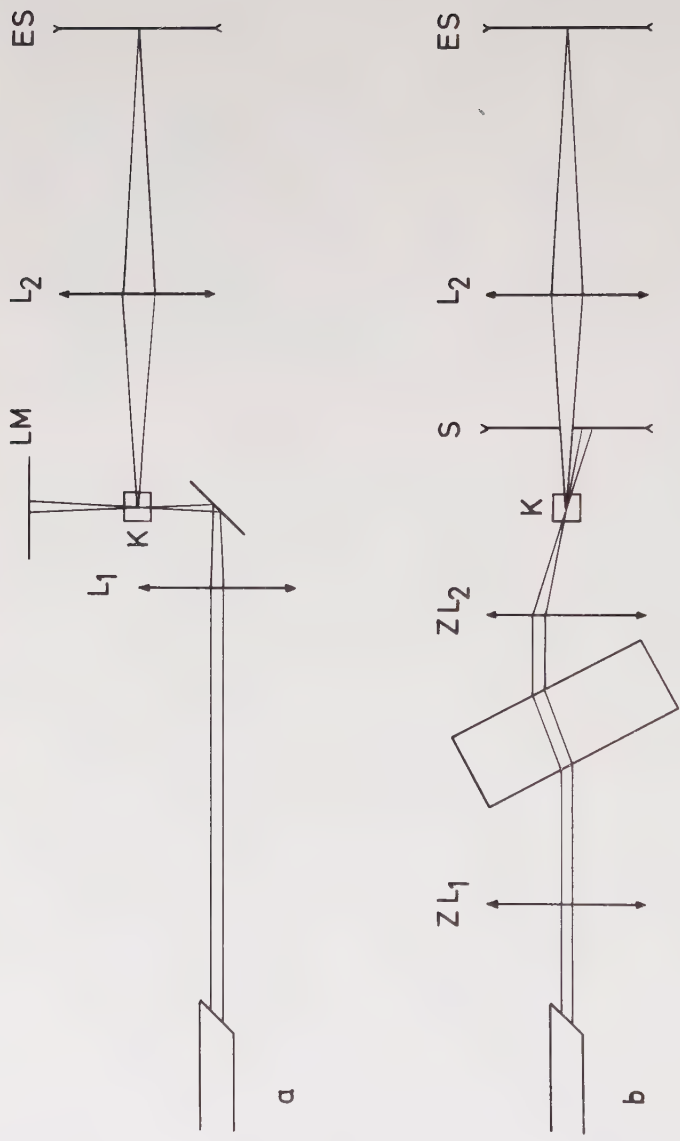


Abb. IV.9 : Optischer Versuchsaufbau zur Messung des Streulichtes für
 a) 90° -Streuung und b) nahe Vorwärtsstreuung

richtung abweicht. Die Linse (L_2) bildet das Streuzentrum in (K) vergrößert auf den Eingangsspalt (ES) des Spektrometers ab.

2.4.3. Elektronischer Aufbau zur Registrierung der Streustrahlung

Abb. IV.10 zeigt ein Blockschaltbild des Versuchsaufbaus zur Registrierung der Streustrahlung von FeBO_3 in der Umgebung der magnetischen Phasenumwandlungstemperatur. Die Probe (K) sitzt auf einem Kupferträger (Cu) im Inneren der beiden Thermostaten Th I und Th II. Die Wheatstoneschen Brücken W_1 und W_2 liefern Widerstandswerte, aus denen die Temperaturen von Th I und Th II bestimmbar sind. Die Steuereinheiten ST_1 und ST_2 regeln die Temperaturen in den beiden Thermostaten. Mit Hilfe eines Leistungsmeßgerätes (LM) wird die Leistung des Lasers nach Verlassen der Probenkammer bestimmt. Die Streustrahlung wird im Spektrometer zerlegt. Dabei bestimmt die automatische Steuerung (AS) des Spektrometerantriebes, welche Wellenlängenanteile des gestreuten Lichtes (für die vorliegenden Messungen der Bereich um die Erregerlinie) auf den Multiplier (MP) fallen. Über ein Photonenzählsystem (PZ) wird die Intensität des auf den Multiplier auftreffenden Lichtes bestimmt.

2.4.4. Messungen der elastisch gestreuten Lichtleistung an Eisenborat in der Umgebung der Phasenumwandlungstemperatur

Die Bestimmung der elastisch gestreuten Lichtleistung wurde für Temperaturen T in einem Bereich $T_c - 30 \leq T \leq T_c + 20 \text{ K}$ durchgeführt.

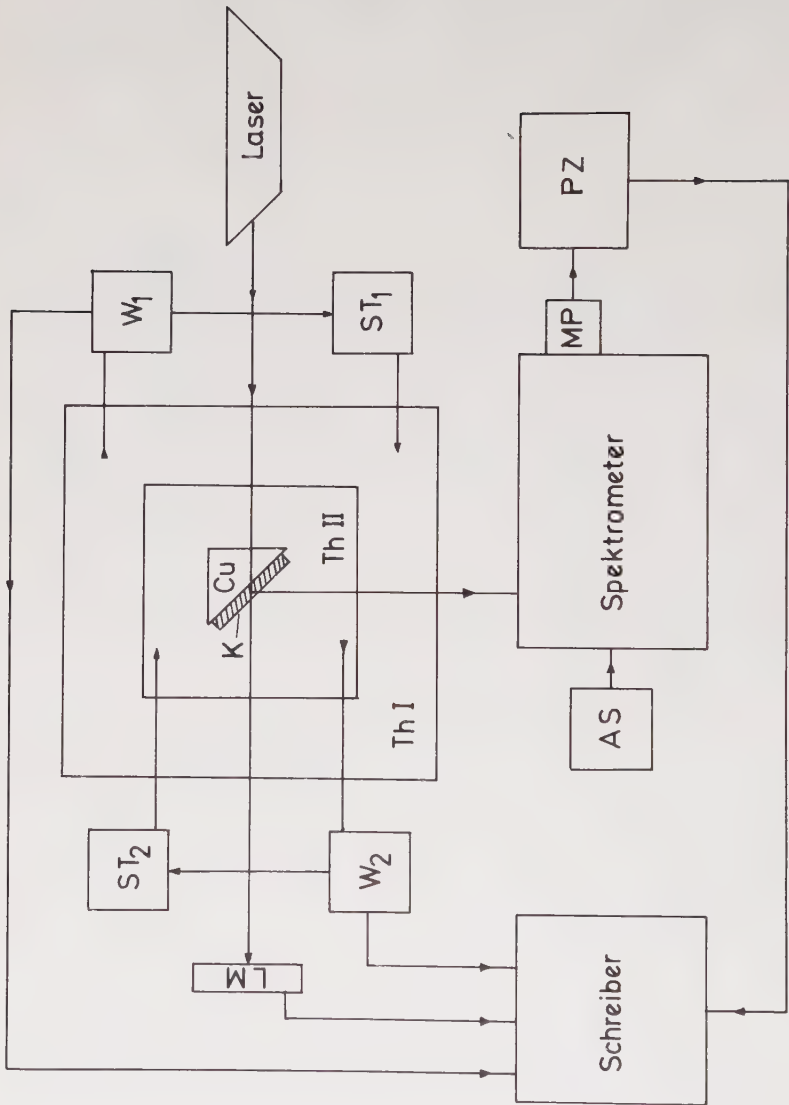


Abb. IV.10 : Blockschaltbild zum Versuchsaufbau für Streulichtmessungen an FeBO_3 in der Umgebung der Umwandlungstemperatur (zur Erklärung der Symbole siehe Abschnitt IV.2.4.4.)

Die Änderung der Versuchstemperatur wurde in Schritten von 0,3 K vorgenommen ($\xi \sim 10^{-3}$). Im Temperaturbereich um die kritische Temperatur ($|T - T_C| \leq 5$ K) betrugen die kleineren Temperaturschritte 0,05 K, was einem ξ von $\sim 10^{-4}$ entspricht. Die Temperatur der Proben konnte im relativen Maßstab $|(T - T_C)/T_C|$ auf besser als $3 \cdot 10^{-5}$ konstant gehalten werden (siehe Abschnitt IV.2.4.1.).

Die Bestimmung der gestreuten Lichtleistung als Funktion der Temperatur wurde sowohl für einen Impulsübertrag von $k = 0,55 \cdot 10^{-3}$ (90° -Streuung, siehe Abschnitt IV.2.4.2.) als auch für $k \sim 0$ [$\text{\AA}^{-1}$] (Vorwärtsstreuung, siehe Abschnitt IV.2.4.2.) durchgeführt. Parameter der Messungen waren die Polarisationsmöglichkeiten. Die vorwärts-Streuexperimente waren von besonderem Interesse, da die kritische Streuung bei Annäherung an die Phasenumwandlungstemperatur nach theoretischen Überlegungen gerade für Kleinwinkelstreuung, also für den Impulsübertrag $k \sim 0$ besonders groß wird.

Die Leistungsbestimmung der elastischen Streuung geschah experimentell durch Registrierung der Rayleighlinie mit einer Spaltbreite von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ und bei Unterschreitung des Schubertfaktors (57). Daraus wurde sowohl die Peakintensität als auch das Linienprofil bestimmt. Ein Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung auf diese beiden Größen war nicht feststellbar. Die Peakintensität zeigte keinen Temperaturgang und als Linienprofil der Erregerlinie wurde, unabhängig von der Temperatur, nur das Spaltprofil (Dreiecksprofil, $0,5 \text{ cm}^{-1}$ Halbwertsbreite) registriert.

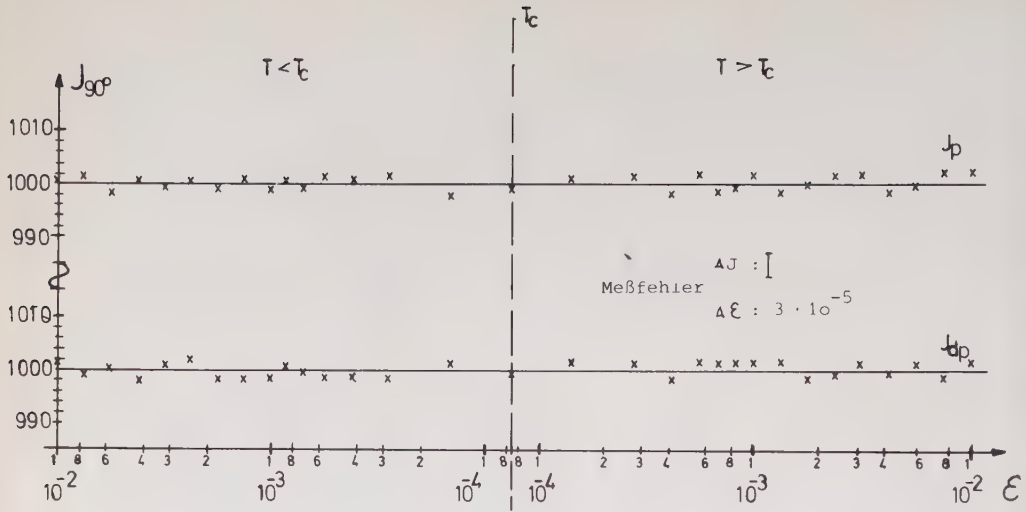


Abb. IV.11a : Elastische Lichtstreuung an FeBO_3 . Polarisiert (J_p) und depolarisiert (J_{dp}) gestreute Leistung (rel. Einheiten, normiert) als Funktion des Abstandes vom Phasenumwandlungspunkt

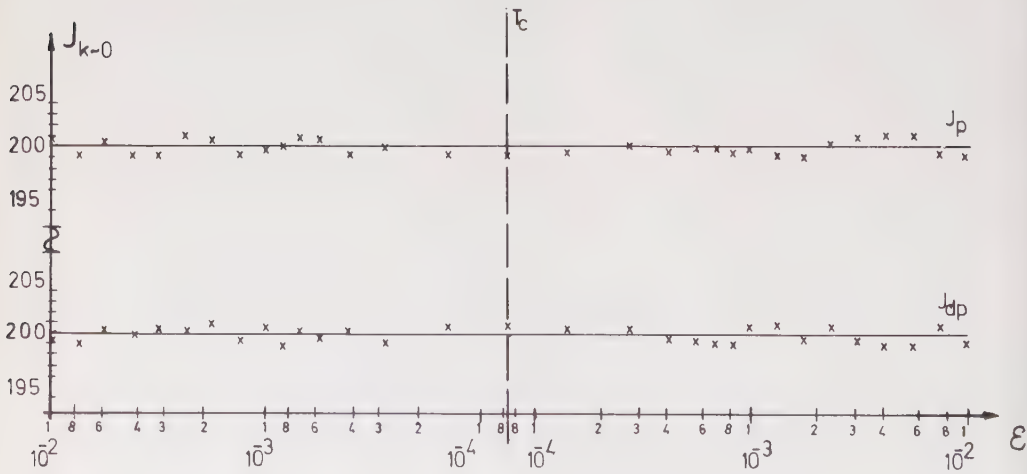


Abb. IV.11b : Elastische Lichtstreuung an FeBO_3 in Vorwärtsstreuung ($k=0$). Polarisiert (J_p) und depolarisiert (J_{dp}) gestreute Leistung (rel. Einheiten, normiert) als Funktion des Abstandes vom Phasenumwandlungspunkt

In weiteren Meßreihen wurde sowohl bei vorwärts- als auch bei 90° -Streuung das Signal des Photomultipliers elektronisch um einen Faktor 2^8 verstärkt (siehe Abschnitt IV.2.4.3.) und mit dieser Empfindlichkeit die Ausläufer und die Flanke der Erregerlinie untersucht (quasi-elastische Streuung, Energieübertrag $\Delta\omega$ zwischen $-100\text{ cm}^{-1} < \Delta\omega < +100\text{ cm}^{-1}$). Aufgrund von theoretischen Überlegungen ist das Auftreten von kritischer elastischer Streuung nicht nur mit einer Zunahme der gestreuten Leistung verbunden, wenn man sich dem Phasenumwandlungspunkt nähert, sondern es wird gleichzeitig die Energieverteilung des Streuprozesses um die elastische Streuung bei $\Delta\omega=0$ schmalbandiger. Die empfindliche Messung der gestreuten Lichtleistung am Fuß und in der Flanke der Rayleighlinie müßten auch bei Streuprozessen, die Streuintensitäten der Größenordnung der durch Magnon-Photon hervorgerufenen Wechselwirkung liefern, eine Veränderung des Profils der Erregerlinie als Funktion des Abstandes von der Phasenumwandlungstemperatur $|(T-T_c)/T_c|$ hervorrufen. Die Messungen ergaben jedoch keine Änderung im Profil, die auf einen Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung auf die elastische Lichtstreuung schließen lassen könnte.

Nachdem die Messungen der elastischen Lichtstreuung als Funktion der Temperatur in der Nähe von magnetischen Phasenumwandlungen keine Veränderungen in der gestreuten Lichtleistung lieferten, soll im Folgenden untersucht werden, welchen Einfluß die Temperatur und vor allem der magnetische Phasenübergang auf die inelastische Lichtstreuung an Eisenborat ausübt.

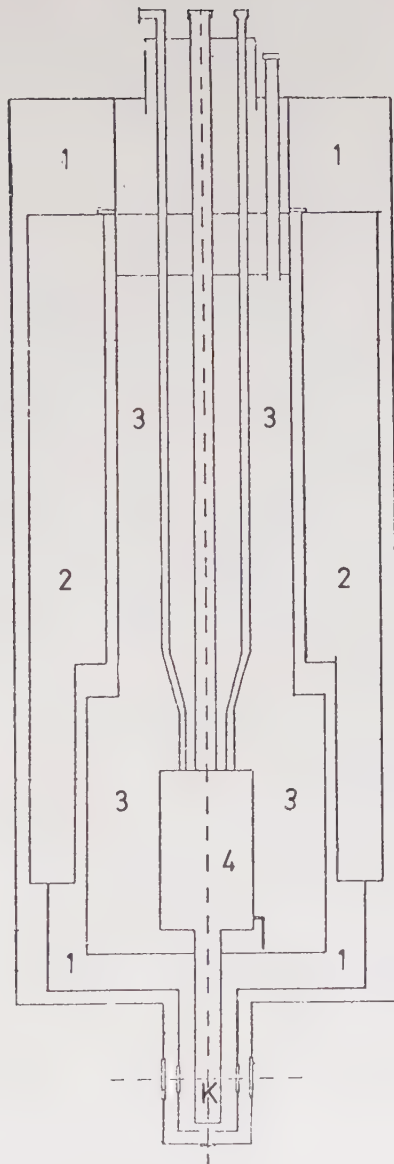
2.5. Messung des doppelt-differentiellen Streuquerschnittes an FeBO_3 als Funktion der Temperatur (Ramanstreuung)

Die Aufnahme der Streuspektren der magnetischen Substanz teilt sich apparativ bedingt in zwei Temperaturbereiche 4,2 - 310 K und 300 - 400 K, die mit verschiedenen experimentellen Anordnungen erreicht wurden.

2.5.1. Der Kryostat, Erzeugung von Temperaturen zwischen 4,2 und 310 K

Zur Thermostatisierung der Proben im Temperaturbereich zwischen 4,2 und 310 K wurde ein von der Firma Oxford Instruments speziell für Ramanmessungen konstruierter Badkryostat verwendet (Poppinger (58)). Abb. IV.12 zeigt seinen schematischen Aufbau. In einem Vakuummantel (1) steht ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Behälter (2), der als Wärmeschild zur Abschirmung des Innenraumes dient. In der Kammer (3) steht das flüssige Kühlmittel, in unserem Fall entweder flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium. Der Behälter (4) bildet den Wärmeaustauscher (Austauschgasraum) zwischen flüssigem Kühlmittel (Kammer (3)) und Einsatz zur Erzeugung verschiedener Temperaturen (genauer Aufbau siehe Abb. IV.13); in Raum (4) werden die verschiedenen Temperaturen eingeregelt, bei denen der Kristall (K) thermostatisiert werden soll.

Die Funktionsweise der Thermostatisierung des Kristalls bei Temperaturen, die bis über 300 K vom Siedepunkt des Kühlmittels abweichen können, ist aus dem Aufbau des Temperatureinsatzes in Kammer (4) ersichtlich (siehe Abb. IV.13). Der Kristall (K) sitzt



- 1 : Vakuummantel
- 2 : Behälter für fl. Stickstoff
- 3 : Behälter für fl. Kühlmittel
- 4 : Wärmetauscher
- K : Kristall

Abb. IV.12 : Schnitt durch den Badkryostaten

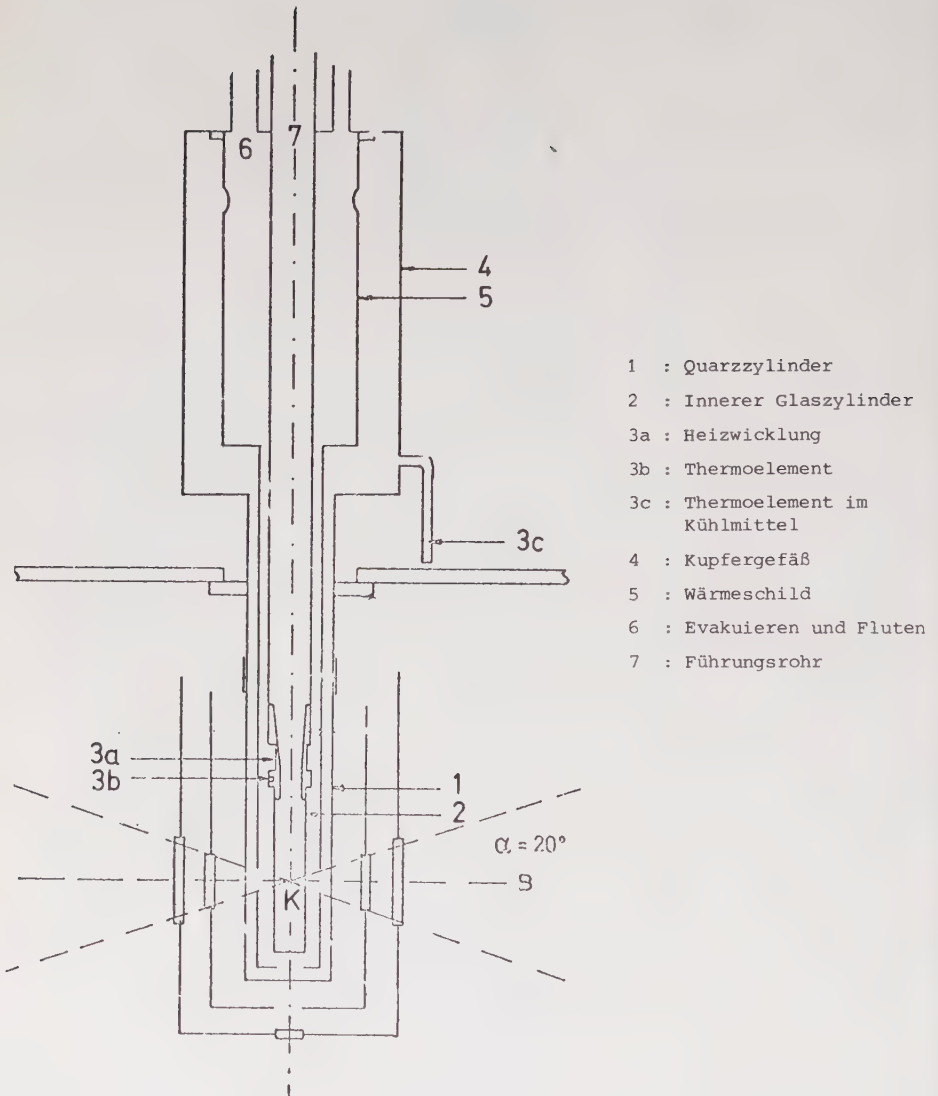


Abb. IV.13 : Einsatz zur Erzeugung verschiedener Temperaturen

im Inneren eines Glaszylinders (2). Der Austauschgasraum kann über den Anschluß (6) mit Helium-Gas geflutet bzw. evakuiert werden. Der Wärmekontakt zwischen flüssigem Kühlmittel, das die Wandungen des Kupferzylinders (4) umgibt, und Glaszylinder (2) wird sowohl durch den Druck des Heliumgases im Austauschraum als auch durch die Temperatur der Heizwicklung (3a) bestimmt. Die Thermoelemente (3b) und (3c) liefern eine Thermospannung proportional zur Heizungstemperatur. Die Temperaturregelung erfolgt extern. Es wird der Heizstrom proportional zur Differenz der Thermospannungen (3c) - (3b) gesteuert. Die Einregelung von verschiedenen Temperaturen kann man durch Anlegen einer definierten Gegenspannung an (3c) - (3b) erreichen, die Ansteuerung der Heizung erfolgt elektronisch nach einer Thermospannungs-Nullmethode.

2.5.2. Bestimmung der Proben temperatur

Zur Bestimmung der Proben temperatur sind, unmittelbar an den Kristallen, ein Germanium-Widerstandsthermometer (Halbleiterelement) und ein AuFe-Thermoelement montiert. Der Germaniumfühler (Scientific Instruments, Mod. N2G) war von der Lieferfirma schon geeicht, das Thermoelement konnte über die geeichte Temperatursteuerung des Kryostaten geeicht werden.

Die Regelgenauigkeit des Kryostaten ist besser als 0,1 K. Die Meßgenauigkeit für relative Temperaturen hängt von der absoluten Lage der Versuchstemperatur ab (siehe (58)). Temperaturschwankungen der Probe können durch Störeffekte hervor-

rufen werden, z.B. durch Temperaturdrift der elektronischen Steuerung oder durch Aufheizen der Probe durch die eingestrahlte Laserleistung. Bei Messungen, die eine hohe Konstanz der Temperatur erfordern, muß auf die Ausschaltung dieser Störmöglichkeit geachtet werden.

Der thermische Kontakt zwischen Probe und Temperaturfühler wird durch Andrücken der Fühler an die Probe und vor allem durch einen hinreichend hohen Heliumgasdruck im Probenraum gewährleistet, der aus diesem Grund auch bei Temperaturen weit oberhalb des Siedepunktes des Kühlmittels auf Kosten der Verdampfungsrate nicht unter 400 Torr abgesenkt wurde.

2.5.3. Optischer Aufbau zur Durchführung der temperaturabhängigen Ramanmessungen

Abb. IV.14 zeigt den optischen Aufbau zur Durchführung der Lichtstreuung bei Temperaturen zwischen 4.2 und 310 K. Als Lichtquelle wurde ein Argon-Ionenlaser der Firma Spectra Physics, Mod 165 eingesetzt. Da Eisenborat im sichtbaren Spektralbereich ein Absorptionsminimum bei 523 nm besitzt, bietet sich zur Untersuchung der Lichtstreuung die Laserlinie bei 514,5 nm an. Die Ausgangsleistung von 600 mW wurde stabilisiert. Bei dieser Ausgangsleistung treffen auf die Probe noch 150 mW, da 75% der Laserleistung an den zahlreichen Flächen der optischen Elemente und an den Fenstern des Kryostaten verloren gehen. Der Laserstrahl wird einmal langbrennweitig (L_1) und kurz vor der Probe ein zweites Mal kurzbrenn-

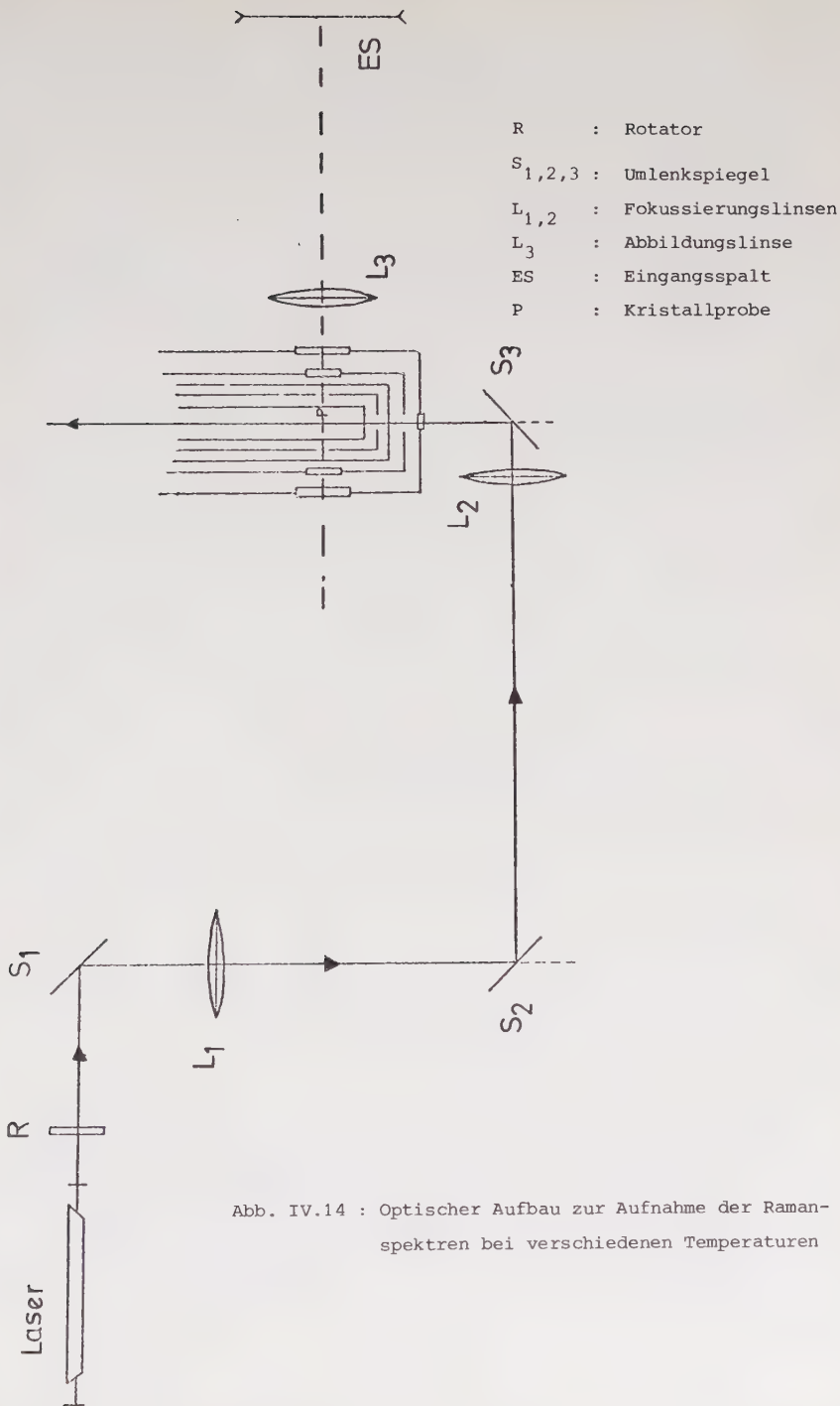


Abb. IV.14 : Optischer Aufbau zur Aufnahme der Raman-spektren bei verschiedenen Temperaturen

weitig (L_2) fokussiert. Dadurch kann man erreichen, daß der divergierende Strahl den ganzen Kryostaten durchsetzt und die Abdampftrate des Kühlmittels gering gehalten wird. Das Streuzentrum im Kristall (K) wird mit einer lichtstarken Optik (L_3) vergrößert auf den Eingangsspalt (ES) des Spektrometers abgebildet (Rechtwinkelstreugeometrie). Das im Spektrometer zerlegte Lichtsignal trifft auf einen Peltier-gekühlten Photomultiplier (EMI, Typ 9558 A). Die Leistung wird mit einem Photonenzählsystem (Topp (59), (60)) gemessen und die Zählrate auf einen Schreiber gegeben. Veränderungen im optischen Aufbau, wie z.B. dem Einbringen des Rotators (R) in den Strahlengang, wurde durch Anpassung der Laserausgangsleistung Rechnung getragen, so daß auf die Probe immer dieselbe Lichtleistung des Erregerstrahles auftraf.

2.5.4. Versuchsaufbau zur Durchführung der Streuexperimente im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 K

Zur Aufnahme der Ramanspektren im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 K dienten der in Abschnitt IV.2.5.3. beschriebene Versuchsaufbau und die dort angegebenen optischen Einrichtungen. Der Kryostat von Oxford Instruments wurde gegen einen Thermostaten der Firma Coderg ausgetauscht.

Die Temperaturmessung und die Temperatursteuerung im Coderg-Thermostaten erfolgte über ein Kupfer-Konstantan Thermoelement. Zur Kontrolle der Kristalltemperatur wurde zusätzlich zum eingebauten Thermoelement ein Platin-Widerstandsfühler am Kri-

stall angebracht und die Widerstandsänderung als Funktion der Temperatur mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung bestimmt.

Mit dieser Anordnung war es möglich, Temperaturen im Intervall zwischen 300 und 400 K mit einer Genauigkeit von 2 K absolut einzustellen und zu bestimmen.

2.5.5. Ramanmessungen und Diskussion der Meßergebnisse

2.5.5.1. Ramanspektren von Eisenborat bei verschiedenen Temperaturen

In rhomboedrischen Kristallen der Raumgruppe D_{3d}^6 sind, für Ramanstreuung von erster Ordnung bei $k = 0$, fünf Raman-aktive Moden zu erwarten. Davon gehören vier zur Symmetrierasse E_g und eine zu A_{1g} . Es werden die zwei niederenergetischen bei 276 und 397 cm^{-1} Schwingungen des ganzen FeBO_3 -Gitters zugeordnet, die drei anderen bei 642, 924 und 1205 cm^{-1} inneren Schwingungen des BO_3^{3-} -Tetraeders ((61), (62), (63)).

In Abb. IV.15 sind zwei Übersichts-Raman-Spektren von Eisenborat zwischen +350 cm^{-1} und -1250 cm^{-1} wiedergegeben. Das Spektrum a) wurde bei einer Temperatur von 80 K aufgenommen, das Spektrum b) bei 300 K. Die Registrierbedingungen waren: Spaltbreite 6 cm^{-1} , Abtastgeschwindigkeit 50 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$, Zeitkonstante 0,5 sec. Die Phononen bei 276, 397, 642 und 1205 cm^{-1} sind der Symmetrierasse E_g , das Phonon bei 924 cm^{-1} A_{1g} zuzuordnen (64). Diese Zuordnung konnte durch eigene Bestimmung der

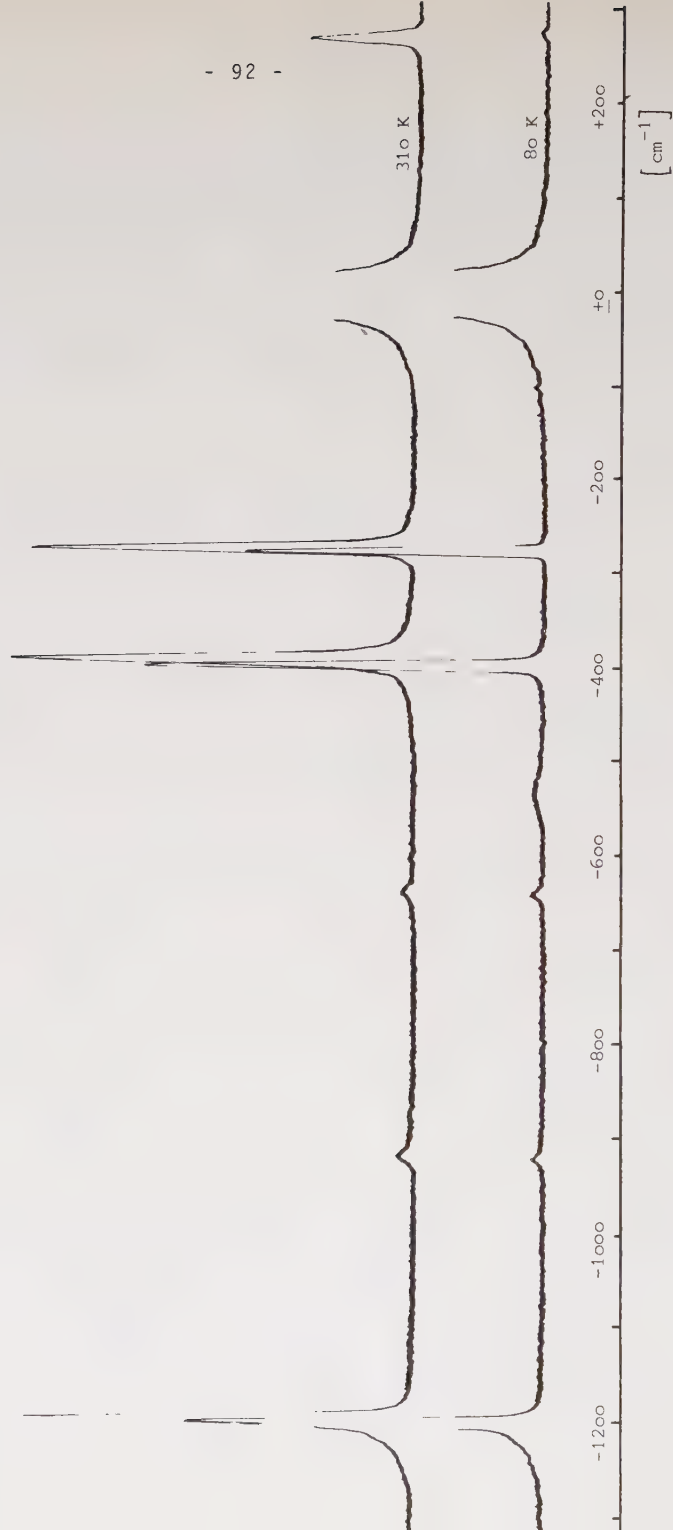


Abb. IV.15 : Ramanspektren von Eisenborat bei 80 und 310 K

Polarisationsabhängigkeit bestätigt werden. Die breite Linie bei 536 cm^{-1} im Tieftemperaturspektrum wird durch Lichtstreuung an Zweimagnonenzuständen hervorgerufen. Diese Linie ist nur bei tiefen Temperaturen ($T < 285\text{ K}$) zu beobachten und gehört zur Symmetrierasse E_g . Da FeBO_3 ein magnetisches Gitter kubischer Symmetrie besitzt, kann man zunächst Zweimagnonenanregungen sowohl mit A_{1g} (Γ_1^+) als auch mit E_g (Γ_3^+) -Symmetrie erwarten. Experimentelle Untersuchungen von Fleury (65), Dietz (66) und Chinn (67) an verschiedenen Materialien ergaben jedoch, daß ein Beitrag der Symmetrie A_{1g} zur Zweimagnonenstreuung zu gering ist, um experimentell nachgewiesen werden zu können.

Wie man der Abb. IV.15 weiter entnehmen kann, treten für verschiedene Temperaturen bei den Phononen Frequenzverschiebungen unterschiedlicher Größe auf.

Das besondere Interesse galt bei den folgenden Untersuchungen dem Temperaturverhalten der Zweimagnonenlinie, da diese direkt durch Lichtstreuung an magnetischen Elementaranregungen entsteht. Die Zweimagnonenbande zeigt eine ausgeprägte Struktur, bestehend aus zwei Maxima (bei 536 cm^{-1} und 557 cm^{-1} für $T = 4,7\text{ K}$; bei 534 cm^{-1} und 555 cm^{-1} für $T = 80\text{ K}$) und zwei steilen Abbruchkanten auf der hochenergetischen Seite (544 cm^{-1} , 566 cm^{-1} bei $4,7\text{ K}$; 542 cm^{-1} , 565 cm^{-1} bei 80 K , siehe auch Abb. IV.16, Spektrum bei 80 K). Diese Struktur ist bereits bekannt, sie wurde von Meixner (63) und Koshizuka (64) ebenfalls experimentell bestimmt. Das experimentell gefundene Linienprofil kann auch be-

rechnet werden (63), wenn man für die Zweimagnonenwechselwirkung eine einfache kubische Green-Funktion ansetzt und isotrope Heisenberg-Austauschwechselwirkung ($H = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$) voraussetzt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt sich für $J_{ij} = 19,2 \text{ cm}^{-1}$.

Aus Abb. IV.16 sind die Veränderungen im Ramanspektrum als Funktion der Temperatur in dem Bereich zwischen 150 cm^{-1} und 750 cm^{-1} Stokes'scher Ramanverschiebung ersichtlich. Die Spektren wurden mit einer Spaltbreite von 6 cm^{-1} , einer Abtastgeschwindigkeit von $10 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ und einer Zeitkonstanten von 4 sec registriert. Wie den Experimenten zu entnehmen ist, verliert die Zweimagnonenbande ihre Struktur bei ca. 100 K und wandert dann für zunehmende Temperaturen in die Flanke des E_g -Phonons bei 397 cm^{-1} . Bemerkenswert ist die Zunahme der Halbwertsbreiten der beiden Phononen bei 278 cm^{-1} und 397 cm^{-1} , während sich das Linienprofil des E_g -Phonons bei 642 cm^{-1} kaum ändert.

In Abb. IV.17 sind die Ramanspektren des Wellenzahlenbereiches von 150 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} für Temperaturen von 300 K bis 400 K übereinandergezeichnet. In diesem Temperaturbereich liegt der magnetische Phasenumwandlungspunkt ($T_c = 348 \text{ K}$). Wie man den Spektren entnehmen kann, "durchwandert" die Zweimagnonenlinie nicht, wie man zunächst erwarten würde, das Phonon bei 397 cm^{-1} ($\omega_{2 \text{ mag}} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_c$) um dann, bei weiterer Temperaturerhöhung, auf die Erregerlinie zuzulaufen. Die Zweimagnonenbande

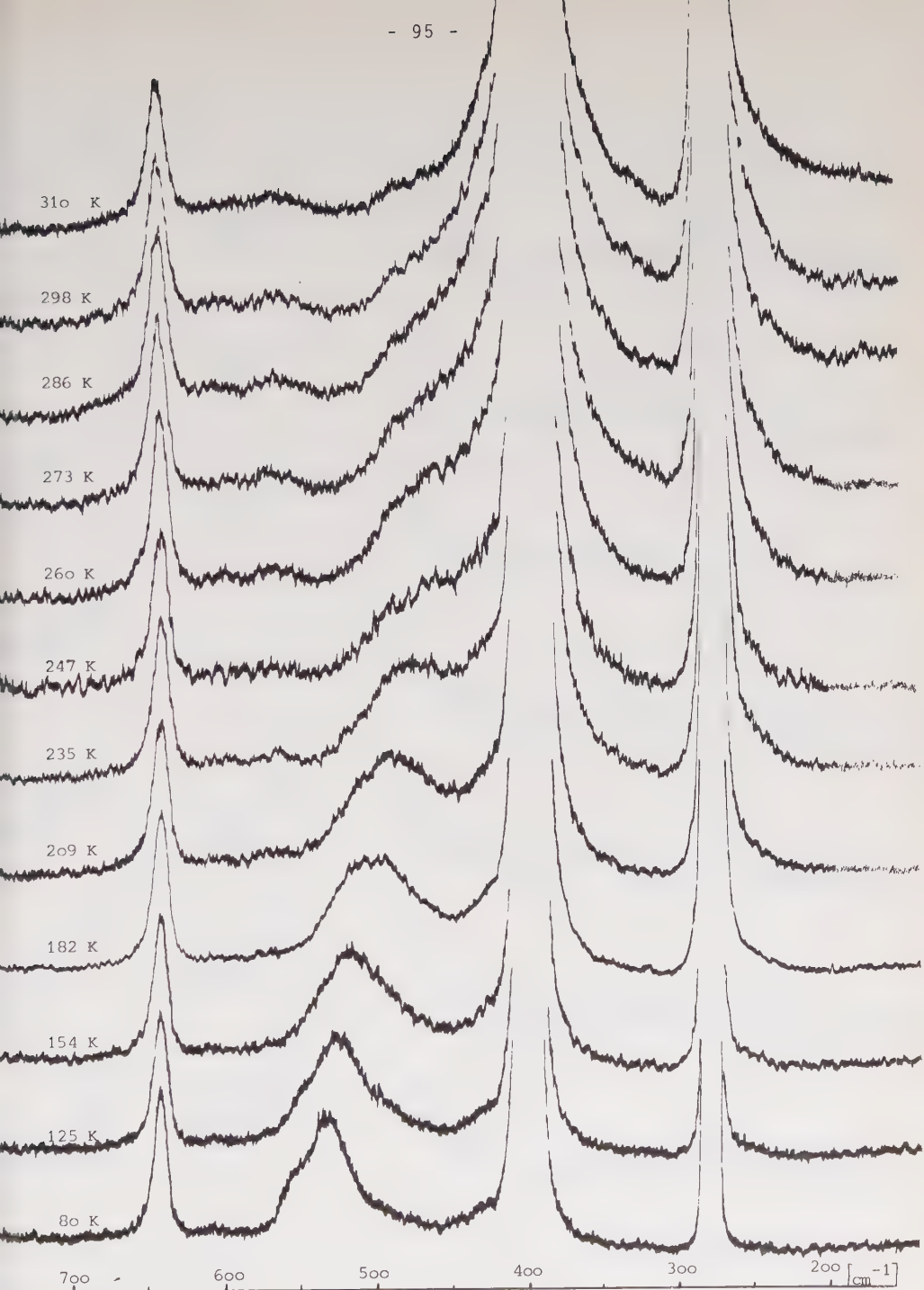


Abb. IV.16 : Ramanspektren von FeBO_3 bei Temperaturen zwischen 80 und 310 K

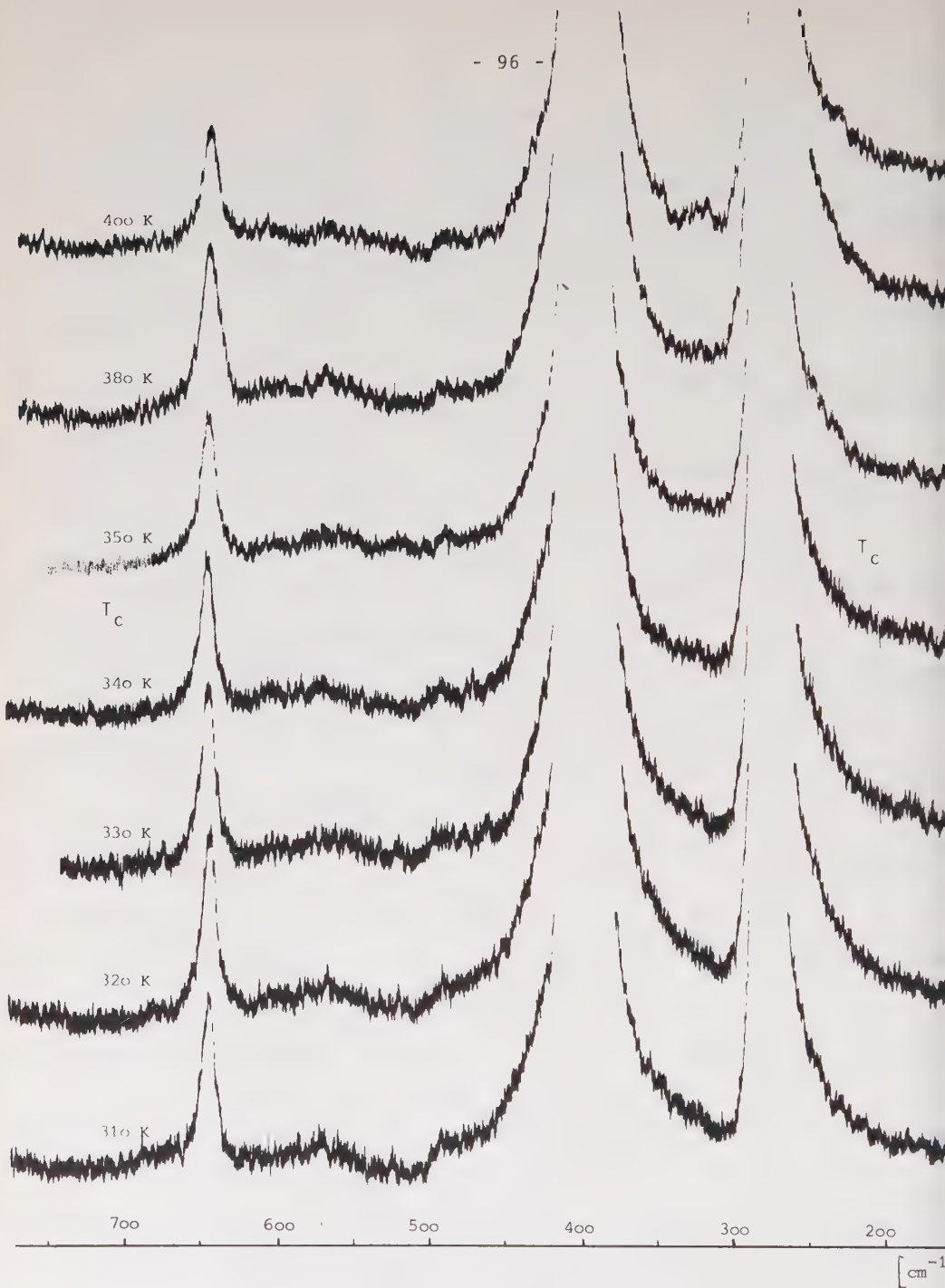


Abb. IV.17 : Ramanspektren von Eisenborat bei Temperaturen von 310 bis 400 K

verschwindet in der hochenergetischen Flanke des betreffenden Phonons und taucht an der niederenergetischen Seite nicht mehr auf. Offensichtlich liegt eine Kopplung zwischen diesem Phonon und der magnetischen Anregung vor, so daß eine Kreuzung der beiden Banden nicht möglich ist. Es fällt weiterhin eine zunehmende Asymmetrie im Fuß des 276 cm^{-1} Phonons ins Auge. Bei diesem Phonon ist auch (siehe unten) der Einfluß der Temperatur auf die Halbwertsbreite am größten. Eine zunehmende Struktur des Untergrundes zwischen den Ramanlinien bei 397 cm^{-1} und 642 cm^{-1} könnte durch Mehrphononenprozesse verursacht werden.

In Abb. IV.18 ist der hochfrequente Teil des Ramanspektrums (zwischen 750 cm^{-1} und 1350 cm^{-1}) für zwei Temperaturen (80 K und 300 K) gezeichnet. Das Phonon der größten Wellenzahl im Spektrum von Eisenborat bei 1205 cm^{-1} behält auch bei tiefen Temperaturen seinen asymmetrischen Fuß und die Struktur im umgebenden Frequenzbereich zwischen 1360 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} . Das A_{1g} Phonon bei 924 cm^{-1} zeigt auf der niederenergetischen Seite eine Schulter, deren Intensität sich als abhängig von der Temperatur erweist. Dieser Sachverhalt ist besonders deutlich in Abb. IV.19 zu erkennen. Hier sind die Ramanspektren zwischen 700 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} für verschiedene Temperaturen zwischen 80 K und 300 K übereinandergezeichnet. Offensichtlich ist die beobachtete Struktur des Ramanspektrums durch eine Überlagerung des schmalbandigen Phonons bei 924 cm^{-1} und einer breiten Mehrphononenbande bestimmt.

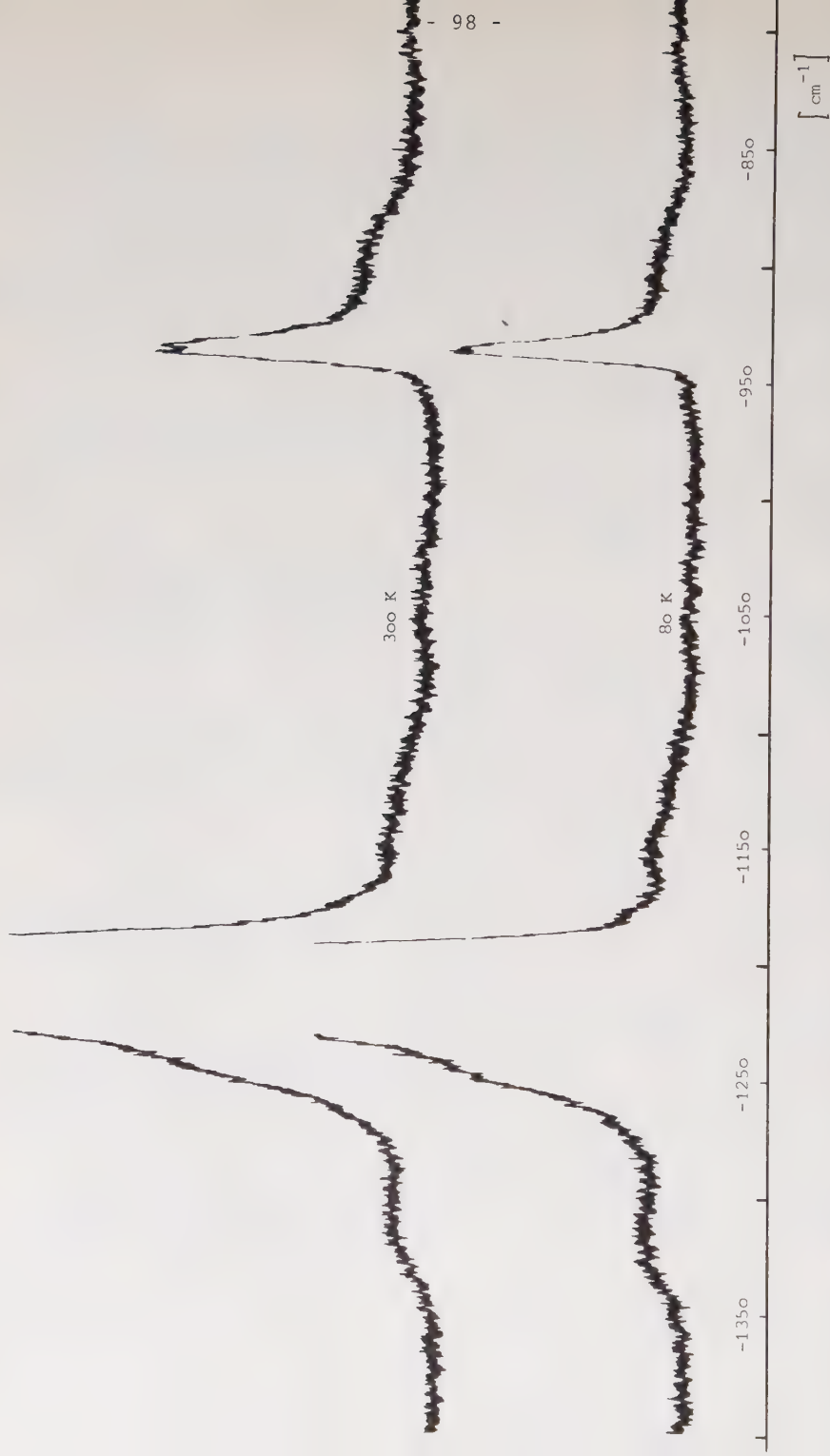
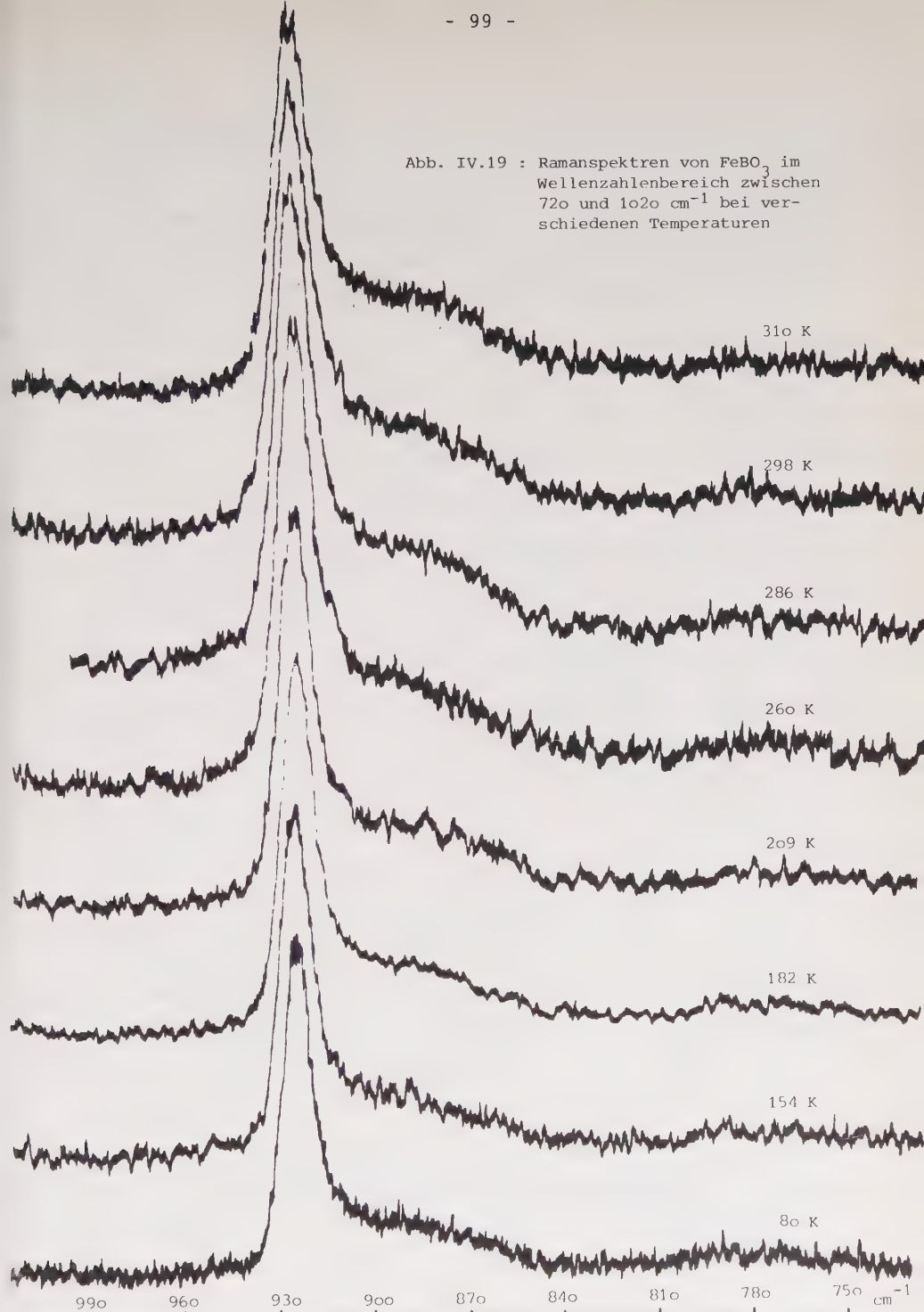


Abb. IV.18 : Hochfrequenter Teil des Ramanpektrums von Eisenborat bei 80 und 300 K

Abb. IV.19 : Ramanspektren von FeBO_3 im Wellenzahlenbereich zwischen 720 und 1020 cm^{-1} bei verschiedenen Temperaturen



2.5.5.2. Temperaturabhängige Energie der Zweimagnonenbande

In Abb. IV.20a sind die Wellenzahlen $\omega_{2\text{-mag}}$ des Hauptmaximums der Zweimagnonenbande (siehe auch Abb. IV.16, Spektrum bei 80 K) als Funktion der Temperatur dargestellt. Die experimentell bestimmten Wellenzahlen stammen aus zwei verschiedenen Meßreihen ($\circ$ und $\times$), die eingezeichneten Fehler geben die maximale Unsicherheit bei der Wellenzahlbestimmung wieder. Für höhere Temperaturen wird der Meßfehler der Wellenzahlbestimmung größer, da erstens die Strahlungsleistung der Zweimagnonenbande mit steigender Temperatur abnimmt, und zweitens gleichzeitig eine Überlappung der Zweimagnonenbande mit dem hochenergetischen Fuß des Phonons bei 397 cm^{-1} auftritt. Dadurch ist die Maximumslage der Bande immer schlechter zu bestimmen (siehe Abb. IV.16). Wie der Abb. IV.20 zu entnehmen ist, verändert sich die Wellenzahl der Zweimagnonenbande zwischen $T = 4,7\text{ K}$ und $T = 80\text{ K}$ nur um ca. 2 cm^{-1} . Diese Verschiebung liegt fast im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit. Für die Meßpunkte bei den höheren Temperaturen zwischen 100 K und 220 K ist der Verlauf der Frequenz als Funktion der Temperatur dann ziemlich linear. Wie aus den Ramanspektren (siehe Abb. IV.16) hervorgeht, verschwindet die Zweimagnonenbande wie schon erwähnt für höhere Temperaturen in dem Phonon bei 397 cm^{-1} . Die graphische Darstellung von $\omega_{2\text{ mag}}$ gegen T muß also bei einer Frequenz von 397 cm^{-1} enden.

In Abb. IV.20b ist für das Phonon bei 397 cm^{-1} die Frequenz als Funktion der Temperatur gezeichnet. Die Frequenz dieses Phonons

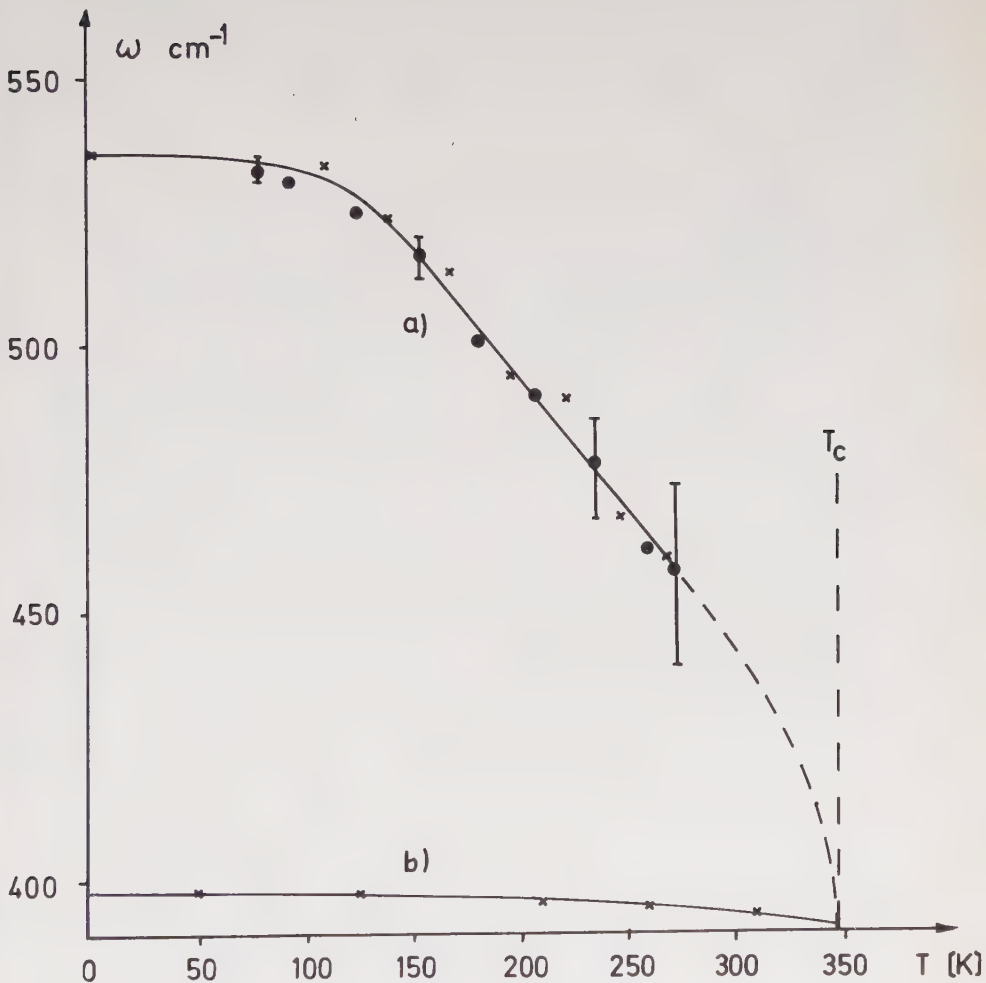


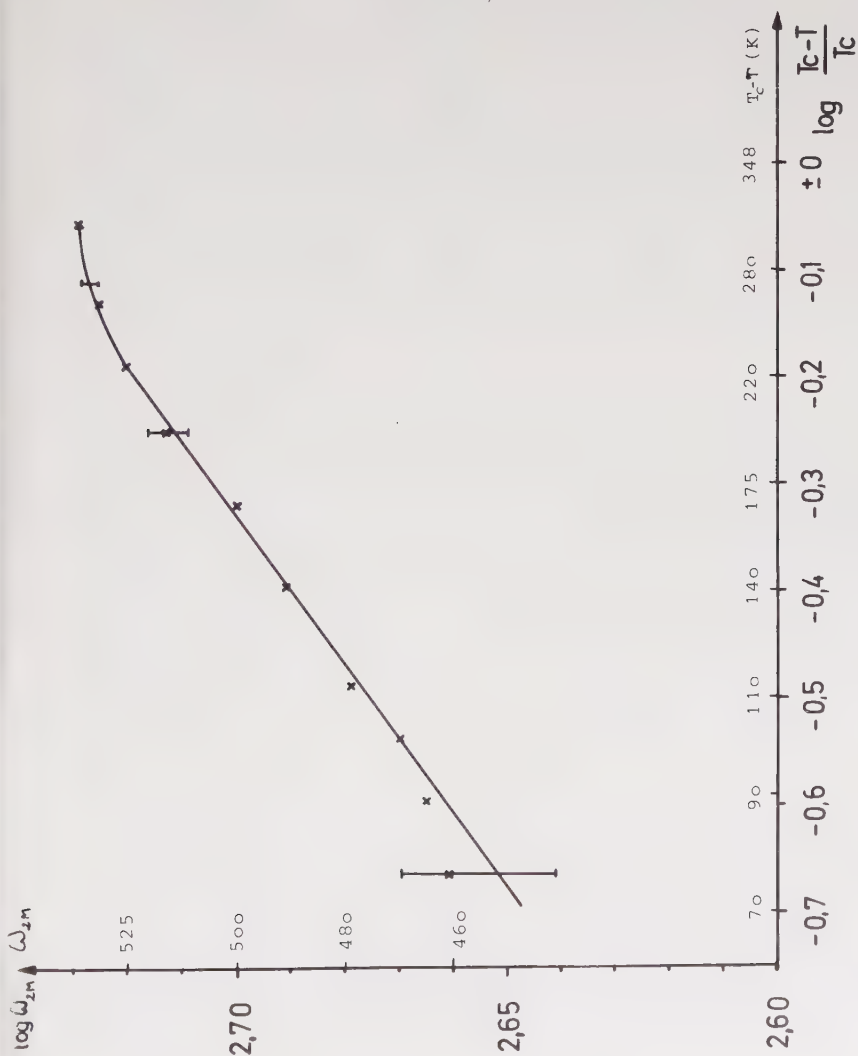
Abb. IV.20 : a) Ramanverschiebung der Zweimagnonenbande als Funktion der Temperatur; die $\times$ und $\bullet$ sind Meßwerte aus verschiedenen Meßreihen; die eingezeichneten Balken geben die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der Wellenzahlen an

b) Wellenzahl des Phonons bei 397 cm^{-1} (5 K) als Funktion der Temperatur

bleibt im Temperaturbereich zwischen 4,7 K und 100 K praktisch unverändert; ein Verhalten das sich mit dem Wellenzahlgang der Zweimagnonenbande deckt. Zwischen 125 K und 350 K nimmt die Wellenzahl des Phonons mit zunehmender Temperatur immer stärker ab.

Eine doppelt logarithmische Darstellung der Wellenzahl der Zweimagnonenbande als Funktion der relativen Temperatur $(T_c - T)/T_c$ ist in Abb. IV.21 wiedergegeben. Die eingezeichneten Balken zeigen den Meßfehler bei der Wellenzahlbestimmung an, der für kleinere Wellenzahlen größer wird. Im Temperaturbereich zwischen 125 K und 247 K läßt sich durch die experimentellen Punkte eine Gerade ziehen. Daraus ist zu folgern, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Wellenzahl in dem betrachteten Temperaturintervall in Form eines Exponentialgesetzes der Gestalt $\omega_{2 \text{ mag}} \sim [(T_c - T)/T_c]^a$ anschreiben läßt, der Exponent a ergibt sich aus der Steigung der log-log-Darstellung zu $a = 0,14 \pm 0,01$. Eine Extrapolation dieser Temperaturabhängigkeit auf höhere Temperaturen ergibt einen Schnittpunkt mit der Frequenz des 397 cm^{-1} Phonons bei $T = 315,5 \text{ K}$, also nur 32,5 K vom magnetischen Phasenumwandlungspunkt entfernt. Setzt man voraus, daß die Streustrahlungsleistung der Zweimagnonenanregung am Phasenumwandlungspunkt verschwindet und daß für $T = T_c$ $\omega_{2 \text{ mag}} = 397 \text{ cm}^{-1}$ ist, worauf die Experimente hindeuten, so ist eine Abweichung von der Abhängigkeit $\omega_{2 \text{ mag}} \sim [(T_c - T)/T_c]^a$ erst für Temperaturen zu erwarten, die oberhalb von 300 K liegen.

Abb. IV.21 : Doppelt logarithmische Darstellung von Wellenzahl der Zweimagnonenbande gegen $(T_c - T)/T_c$



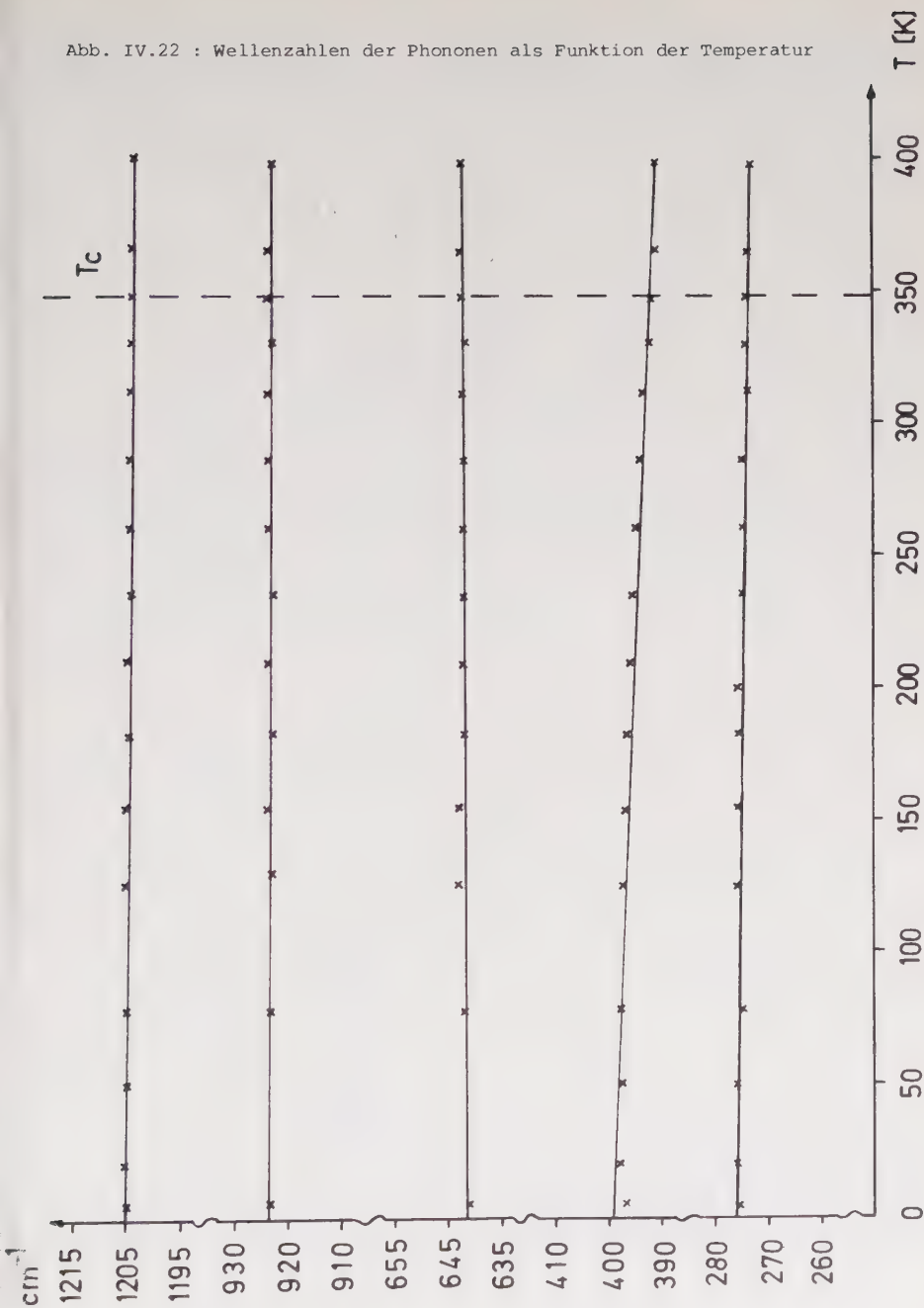
2.5.5.3. Temperaturabhängigkeit der Phononenenergie

Im Temperaturbereich zwischen ~ 5 K und 400 K wurde die absolute Lage (Wellenzahlen) der einzelnen Phononen experimentell bestimmt. Die Meßgenauigkeit der Wellenzahlen beträgt für die schmalen Phononen bei 276, 397 und 1205 cm^{-1} etwa $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Wellenzahlen dieser Phononen konnten so genau ermittelt werden, da bei jeder Meßreihe die Registrierung der Spektren mit dem niederfrequentesten Phonon im anti-Stokes'schen Bereich begann und die Erregerlinie mitregistriert wurde. Bei den Phononen bei 642 cm^{-1} und 924 cm^{-1} ist, wegen der größeren Halbwertsbreite dieser Linien, die Angabe der Lage nur auf $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ möglich.

Nach der Theorie von Maradudin (68) lassen sich aus der Wellenzahlverschiebung der Phononen als Funktion der Temperatur Informationen über das Temperaturverhalten der elastischen Konstanten im Kristall erhalten. Zeigt ein Phonon keine Wellenzahlverschiebung als Funktion der Temperatur, so ist dies ein Hinweis dafür, daß sich weder die mit der betrachteten Schwingung zusammenhängenden elastischen Konstanten, noch die Gitterkonstante mit der Temperatur ändern.

In Abb. IV.22 sind die experimentell bestimmten Wellenzahlen aller in Ramanstreuung erster Ordnung beobachtbaren Phononen als Funktion der Temperatur gezeichnet. Das intensivste Phonon bei 1205 cm^{-1} , sowie die beiden schwachen und breiteren Phononen bei 924 cm^{-1} und 642 cm^{-1} ändern ihre Lage als Funktion der

Abb. IV.22 : Wellenzahlen der Phononen als Funktion der Temperatur



Temperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Das Phonon bei 276 cm^{-1} erfährt im Temperaturintervall zwischen 5 K und 400 K eine Verschiebung von nur 3 cm^{-1} , während das Phonon bei 397 cm^{-1} in demselben Temperaturbereich von 397 cm^{-1} bis 390 cm^{-1} wandert. Bei diesem Phonon setzt außerdem eine beobachtbare Verschiebung der Wellenzahl erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 100 K ein, also bei Temperaturen in denen die Zweimagnonenbande ebenfalls zu wandern beginnt (siehe Abb. IV.20). In Abb. IV.22 ist die magnetische Phasenumwandlungstemperatur bei 348 K eingezeichnet. Aus der Tatsache, daß sich die magnetische Ordnung nicht auf die Wellenzahl der Phononen auswirkt, läßt sich folgern (für $\xi > 10^{-2}$), daß aus dieser Umwandlung keine Veränderung der Gitterkonstanten und der elastischen Konstanten resultiert.

Die Wellenzahlverschiebungen $\Delta\omega$ der Ramanlinien, bezogen auf ihre Lage bei $T = 80\text{ K}$, zeigt Abb. IV.23 als Funktion der Temperatur. Die Lage der drei starken Phononen bei 276, 397 und 1205 cm^{-1} verschiebt sich für zunehmende Temperaturen zu kleineren Wellenzahlen. Dieses Verhalten ergibt sich auch aus der Theorie, wenn man (siehe Leibfried (69)) die Wellenzahlen in einem anharmonischen Kristall in quasiharmonischer Näherung berechnet. Da die Wellenzahlen von den mittleren Atomabständen abhängen, müssen sie wachsen, wenn man die Temperatur erniedrigt. Es ist jedoch auffallend, daß sich das Phonon bei 397 cm^{-1} wesentlich stärker verschiebt, als die anderen betrachteten Phononen. Gerade in diesem Phonon verschwindet auch die Zweimagnonen-

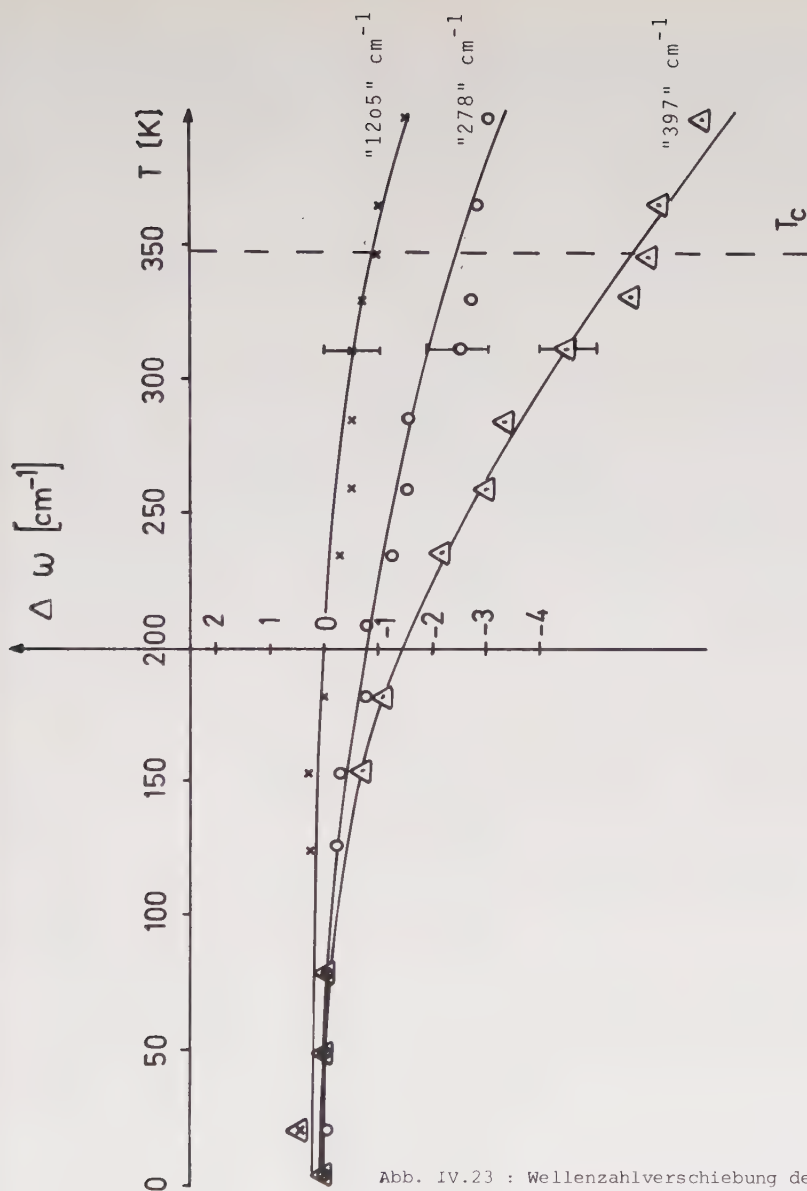


Abb. IV.23 : Wellenzahlverschiebung der Ramanlinien bei 278, 397 und 1205 cm^{-1} als Funktion der Temperatur (Referenzpunkt ist die Lage bei 80 K)

bande (siehe Abbn. IV.16 und IV.20). Es liegt deshalb nahe, eine Kopplung bzw. Resonanz zwischen den magnetischen Elementaranregungen in Form der Zweimagnonenbande und dem Phonon bei 397 cm^{-1} anzunehmen.

2.5.5.4. Temperaturabhängigkeit der Phononenhalbwertsbreiten

Über die in einem Kristall wirkenden anharmonischen Kräfte erhält man aus dem Bandenprofil der Phononen und aus deren Halbwertsbreiten (siehe Maradudin (68)) Informationen. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten der fünf Phononen und ihre Temperaturabhängigkeit sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

	4,7 K	90 K	400 K
276 cm^{-1}	0,5 cm^{-1}	3 cm^{-1}	7 cm^{-1}
397 cm^{-1}	2 cm^{-1}	4 cm^{-1}	10 cm^{-1}
642 cm^{-1}	--	11 cm^{-1}	14 cm^{-1}
924 cm^{-1}	--	12 cm^{-1}	15 cm^{-1}
1205 cm^{-1}	3,5 cm^{-1}	5 cm^{-1}	9 cm^{-1}

Besonders auffallend ist das Verhalten des Phonons bei 276 cm^{-1} bei der Veränderung der Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur. Die Halbwertsbreite dieses Phonons nimmt unterhalb 90 K wesentlich stärker ab als bei den übrigen Phononen. Bei 4,7 K schließlich ist die Linie so schmal, daß auch bei einer Registrierbedingung von einem $0,5 \text{ cm}^{-1}$ Spalt nur das Spaltprofil und nicht das wahre Linienprofil registriert werden kann.

Andererseits zeigt genau diese Linie (siehe Abbn. IV.16 und IV.17) mit zunehmender Temperatur eine immer ausgeprägtere Asymmetrie. Während die hochenergetische Flanke dieses Phonons unverhältnismäßig steil abfällt, wird der Fuß auf der niederenergetischen Seite mit zunehmender Temperatur wesentlich ausgeprägter. Die Phononen bei 397, 642 und auch 924 cm^{-1} , sofern hier der Untergrund, verursacht durch Mehrphononenprozesse, abgezogen wird, zeigen als Temperatureffekt nur die Zunahme der Halbwertsbreiten mit steigender Temperatur, die auf eine Abnahme der Lebensdauer der Phononen schließen lassen, jedoch keinerlei Veränderungen am Profil. Das Phonon bei 1205 cm^{-1} besitzt schon bei tiefen Temperaturen ein asymmetrisches Profil (siehe Abb. IV.18), das von der Temperatur nicht merklich beeinflusst wird.

2.5.5.5. Messungen der inelastisch gestreuten Lichtleistungen

Abb. IV.24 gibt den Verlauf der integrierten Intensität der Linien bei 276 cm^{-1} und 397 cm^{-1} als Funktion der Temperatur zwischen 90 K und 400 K wieder. Da die Meßreihen der Raman-spektren mit verschiedenen Apparaturen und unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommen werden mußten (siehe Abschnitt IV.2.5.1. und IV.2.5.4.), wurden die gestreuten Leistungen auf die Streuleistung einer Ramanbande normiert. Zur Normierung diente im vorliegenden Fall die Ramanlinie bei 1205 cm^{-1} , da sie vollkommen isoliert im Spektrum steht und bei dieser Linie Untergrundeffekte als Funktion der Temperatur und Überlappungen mit anderen Banden nicht vorkommen. Außerdem zeigen Banden mit hoher

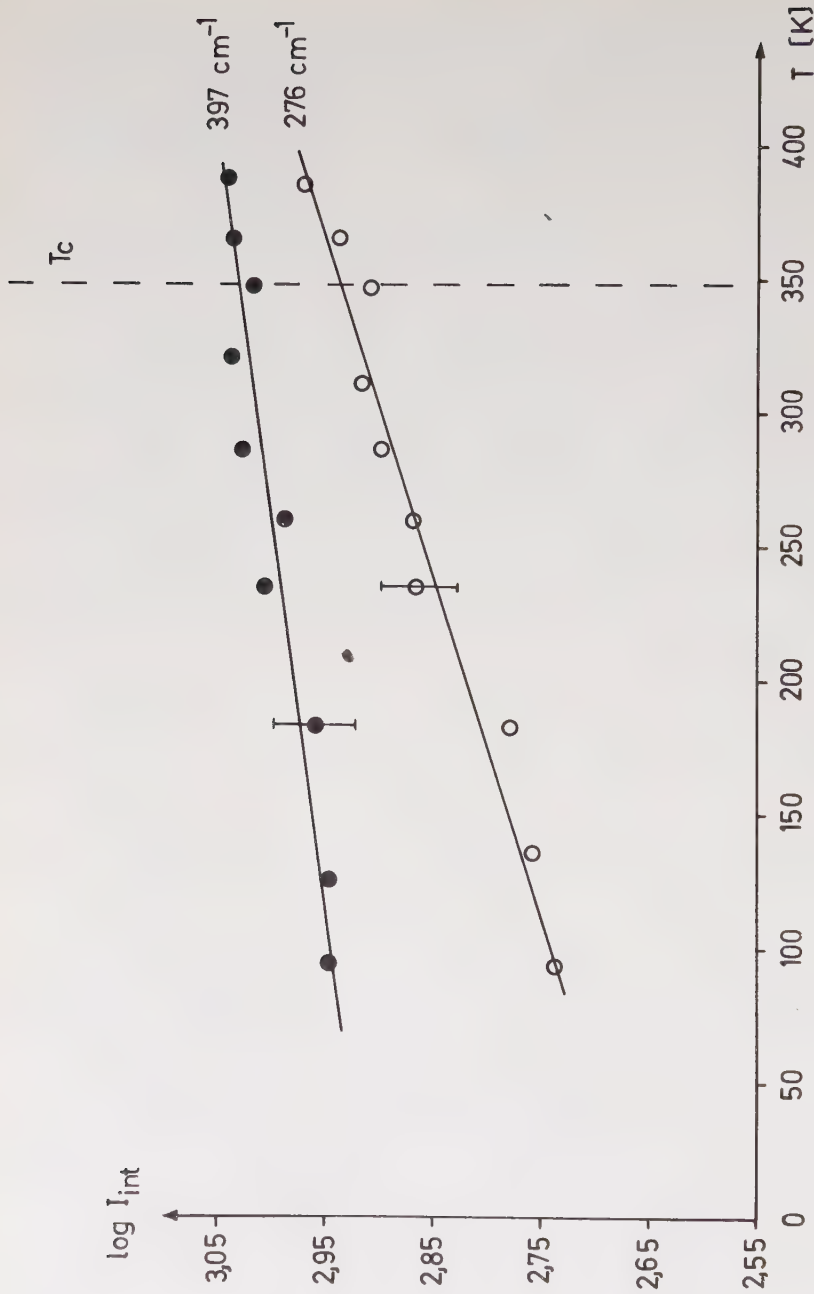


Abb. IV.24 : Logarithmische integrierte Streuleistung der Phononen bei 278 und 397 cm^{-1} als Funktion der Temperatur

Wellenzahl nach theoretischen Überlegungen geringe Temperatureffekte. Die gezeichneten Leistungen der Linie bei 276 cm^{-1} und 397 cm^{-1} beinhalten, wegen der Normierung auf die Leistung der Linie bei 1205 cm^{-1} auch deren Temperaturabhängigkeit.

Die Bestimmung der Leistungen diente jedoch in erster Linie zur Klärung der Frage, ob die magnetische Ordnung, bzw. der magnetische Phasenübergang, die Streuleistungen der Phononenbande, insbesondere der Linie bei 397 cm^{-1} , die nach dem Vorhergehenden offensichtlich eine Kopplung mit der Zweimagnonenbande aufweist, beeinflusst. Wie man der Abb. IV.24 entnehmen kann, läßt sich aus dem Verhalten der Intensitäten als Funktion der Temperatur (für $\varepsilon > 10^{-2}$) kein Einfluß der magnetischen Ordnung oder des magnetischen Phasenüberganges auf die Intensität der Phononen erkennen. Die Schlußfolgerung von Shepherd (62), der eine starke Intensitätsänderung aller Phononen relativ zur Intensität der A_{1g} -Mode als Funktion der Temperatur, besonders in der Umgebung der Phasenumwandlung, fand, beruht auf der Normierung der Streuintensitäten auf die des A_{1g} -Phonons, dessen Überlappung mit einer stark temperaturabhängigen Mehrphononenbande nicht berücksichtigt wurde.

3. MANGANDIFLUORID (MnF_2)

Messungen der Leistung des elastisch an Mangandifluorid gestreuten Lichtes in der Umgebung von T_c

Mit der in Abschnitt IV.2.5.1. bis 2.5.3. beschriebenen Versuchsanordnung wurde die Intensität der Rayleighlinie (elastische Streuung, Meßprinzip siehe Abschnitt IV.2.4.4.) als Funktion der Temperatur an der antiferromagnetischen Substanz MnF_2 ($T_c = 67 \text{ K}$) vermessen. Diese Messungen sind als Ergänzung zu den Untersuchungen der elastischen Lichtstreuung an YIG und FeBO_3 in der Nähe ihrer magnetischen Phasenumwandlungspunkte (siehe Abschnitt IV.1.3.3., IV.1.4.3. und IV.2.4.4.) zu betrachten.

Das untersuchte Temperaturintervall erstreckte sich von $T_c - 10 \text{ K}$ bis $T_c + 10 \text{ K}$. Aufgrund der apparativen Voraussetzungen sind Temperaturschritte nur im Abstand von $0,1 \text{ K}$ möglich. Dies entspricht einem ξ -Wert von $1,4 \cdot 10^{-3}$. In der Umgebung der magnetischen Phasenumwandlung konnte weder für die polarisierte noch für die depolarisierte Streuung (siehe Abb. IV.25) eine Änderung der Streuleistung als Funktion der Temperatur, die auf kritische Lichtstreuung hinweisen würde, gefunden werden.

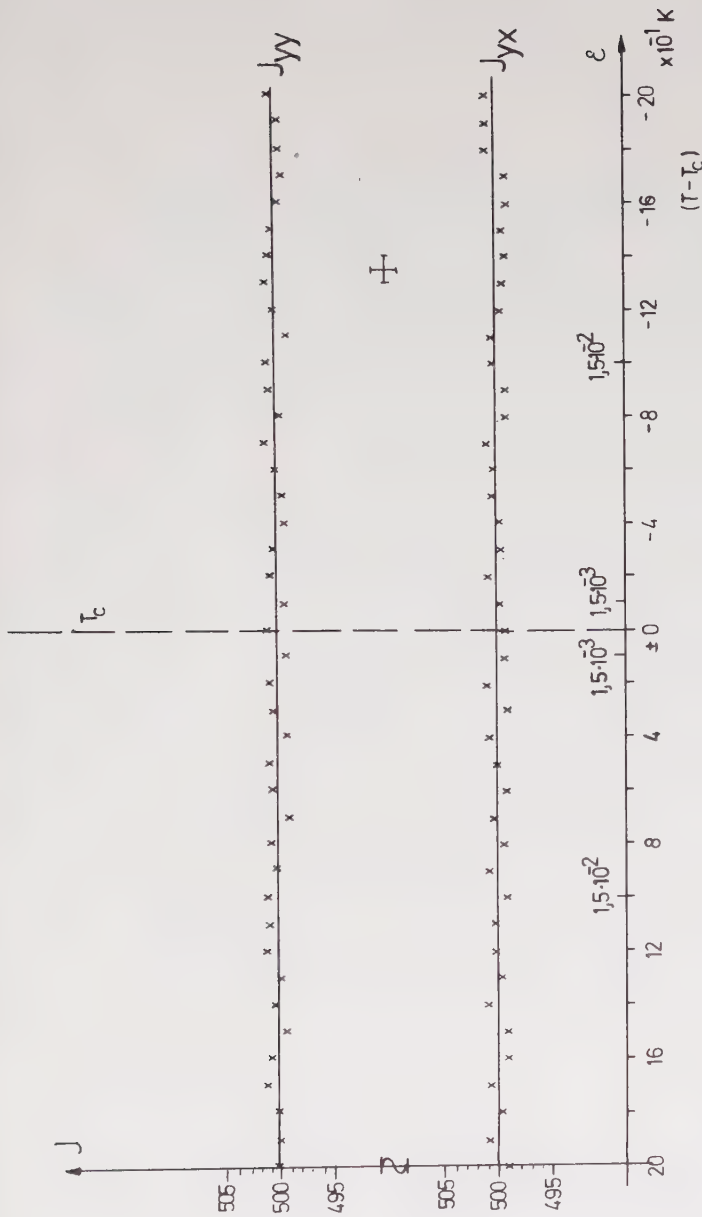


Abb. IV.25 : Polarisiert (J_{yy}) und depolarisiert (J_{yx}) gestreute Lichtleistung (rel. Einheiten, normiert) in der Nähe der Phasenumwandlung von MnF_2

4. QUARZ (SiO_2)

4.1. Frühere Lichtstreuexperimente an SiO_2 -Kristallen

Der α - β -Phasenübergang in Quarz (siehe Abschnitt III.4.) ist mit Anomalien vieler physikalischer Größen verbunden (siehe z.B. Semenchenko (70), Sosman (71)). Im Jahre 1958 untersuchte Iakovlev (13) die elastisch gestreute Lichtleistung in Rechtwinkelstreuengeometrie an einem SiO_2 -Kristall im Temperaturbereich zwischen 300 K und 870 K. Dabei fand der Autor einen λ -förmigen Anstieg der Leistung als Funktion der Temperatur mit einer Spitze in unmittelbarer Umgebung der Phasenumwandlung. Hier konnte eine Steigerung der Leistung um den Faktor 10^4 gegenüber der diffusen Streuleistung bei Raumtemperatur beobachtet werden. Ginzburg (3) berechnete für Quarz den zu erwartenden Anstieg der gestreuten Leistung. Er nahm dabei an, daß die Lichtstreuung in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs durch Fluktuationen des Ordnungsparameters verursacht wird, und somit das Streuphänomen als Analogon zur kritischen Opaleszenz bei Gas-Flüssigkeitsumwandlungen zu betrachten wäre. Die Berechnung ergab, in Übereinstimmung mit dem Experiment von Iakovlev, ein Anwachsen der kritischen Streuung um den Faktor 10^4 gegenüber der Streuung in der α - bzw. in der β -Phase.

Die Arbeitsgruppen Shapiro und Cummins (16), (71), sowie Scott (72) untersuchten die inelastische Lichtstreuung an Quarz als Funktion der Temperatur und den Einfluß des Phasenübergangs durch Registrieren der Ramanspektren. Da der Kristall beim Phasenüber-

gang seine Struktur ändert (siehe Abschnitt III.4.), sind die Phononenspektren der α -Phase von denen der β -Phase verschieden. Außerdem tritt im Ramanspektrum der α -Phase bei zwei Linien eine Wellenzahlverschiebung als Funktion der Temperatur auf. Das Temperaturverhalten einer dieser Linien ist identisch mit dem für eine "soft-mode" zu erwartenden, nur daß die Frequenz für $T \rightarrow T_C$ nicht gegen Null geht, sondern bei 30 cm^{-1} stehen bleibt. Dies könnte ein Hinweis sein, daß die Phasenumwandlung in der Nähe von T_C nicht von zweiter Ordnung ist.

Bei den genauen Raman-Untersuchungen konnten die Autoren auch das Phänomen der "kritischen" Opaleszenz beim Phasenübergang beobachten. Sie photographierten den im Kristall verlaufenden Laserstrahl bei drei Temperaturen T ($T < T_C$, $T = T_C$ und $T > T_C$). Aus den Belichtungszeiten, die zu den in ((16),(71)) gezeigten Photographien führten, konnten die Autoren eine Zunahme der gestreuten Leistung bei T_C um einen Faktor 10^4 bestätigen. Die qualitative Beobachtung des auftretenden Phänomens und dessen Deutung (siehe (16)) zeigen, daß die kritische Streuung nicht von dynamischen Erscheinungen verursacht werden kann, sondern, daß es sich um eine völlig elastische, von statischen Phänomenen hervorgerufene Streuung handelt. Das Streulicht zeigt im Kristall weder in der α - noch in der β -Phase, mit Ausnahme von wenigen Stellen, die offensichtlich durch Kristallfehler verursacht werden, Unterschiede in der Helligkeit. Im Gegensatz dazu ist bei der "kritischen" Streuung eine ausgeprägte "Granulierung", die

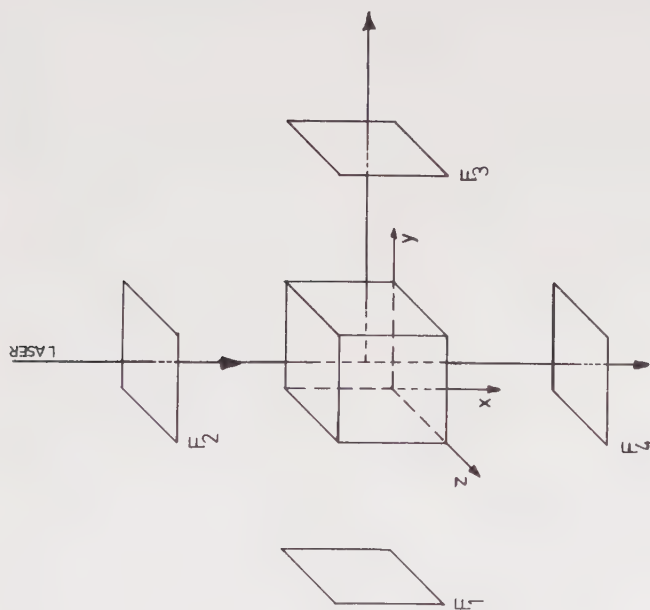
sich zeitlich nicht ändert, zu beobachten. Bei einem Lichtstreuungsprozeß an Fluktuationen wäre, wegen der Trägheit des Auges, eine Granulierung nicht wahrnehmbar. Die Autoren ((16), 71)) beobachteten die kritische Streuung als Zusatzeffekt zu den eigentlichen Messungen der Ramanspektren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden orientierungs- und polarisationsabhängige Untersuchungen zur "kritischen" Lichtstreuung in Quarz vorgenommen.

4.2. Versuchsaufbau zur Messung der "kritischen Opaleszenz" beim α - β Phasenübergang von Quarz

Als Ofen zum Aufheizen der Kristalle bis zur Phasenumwandlungstemperatur ($T_c = 846$ K) und Thermostatisierung der Probe mit einer Genauigkeit von besser als 0,05 K, wurde ein System verwendet, das dem in Abschnitt IV.1.2. beschriebenen im Aufbau gleicht, jedoch für die höheren Temperaturen und für die hier verwendeten größeren Kristallproben (einkristalline SiO_2 -Kuben der Abmessungen $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$, mit Flächen senkrecht zu den kristallographischen Richtungen) dimensioniert war.

Die Temperaturmessung erfolgte ebenfalls, wie bei dem in Abschnitt IV.1.2. beschriebenen System, durch die Bestimmung der Widerstandsänderung mehrerer Platineichwiderstände mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brückenschaltung.

Der Thermostat ist ein bezüglich der Temperatur-Messung und -Stabilisierung modifiziertes System des in (73) und (74) beschriebenen Thermostaten. Durch geeignete Dämpfung der elek-



$F_1 \dots 4$: Fenster des Thermostaten
 L : Abbildungsoptik
 ES : Eingangsspalt des Spektrometers

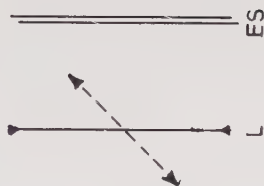


Abb. IV.26 : Optische Anordnung zur Messung der an SiO_2 gestreuten Lichtleistung

tronischen Temperatursteuerung wurde ein "Schwingen" der eingestellten Temperatur verhindert. Die kritische Temperatur kann auf diese Weise in kleinen Schritten, von der Hochtemperatur- oder von der Tieftemperaturphase aus, erreicht werden. Die Meß- und Regelgenauigkeit des Thermostaten beträgt 0,05 K (relativ zu T_c).

Der optische Versuchsaufbau zur Messung der gestreuten Lichtleistung ist in Abb. IV.26 skizziert. Die Registrierung der elastisch gestreuten Lichtleistung erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt IV.2.5.3. beschriebenen Ramanapparatur. Als Lichtquelle diente die 514,5 nm-Linie eines Ar-Ionen-Lasers (Spectra Physics, Mod 165), dessen Ausgangsleistung auf 50 mW begrenzt und stabilisiert wurde.

4.3. Homogenität und Konstanz der Temperatur im Kristall nahe der Umwandlungstemperatur und experimentelle Kontrolle der Kristalltemperatur

Um die in Abschnitt IV.4.4. beschriebenen "kritischen" Lichtstreuungseffekte mit Vorgängen in Verbindung bringen zu können, die definiert vom relativen Temperaturabstand des Streuzentrums der Probe von der Umwandlungstemperatur abhängen, müssen die Temperaturen im Streuzentrum (Laserstrahl im Kristall) gleich den geregelten Temperaturen des Thermostaten sein. Damit ein Temperaturgradient um den Laserstrahl im Kristall ausgeschlossen werden und kein unkontrollierbares Aufheizen des Kristalls durch die eingestrahlte Lichtleistung eintreten kann, wurde mit einer geringen Laserleistung von nur 50 mW gearbeitet und der Laser

nicht in die Probe fokussiert. Beim Herantasten an die Umwandlungstemperatur in Schritten von 0,05 K, wobei nach jedem Schritt das Eintreten des thermischen Gleichgewichts abgewartet wurde, konnte für Temperaturen T aus dem Intervall $T_C - 0,1 \leq T \leq T_C + 0,1$ K (also für $\varepsilon = |T - T_C| / T_C \leq 1,2 \cdot 10^{-4}$) das Auftreten von "kritischer" Streuung beobachtet werden. Wegen der guten Thermostatisierung der Probe waren Messungen der kritischen Streuung über viele Stunden möglich. Um die intensive Streuung zu beenden, mußte entweder eine definierte Temperaturerhöhung (Übergang $\alpha \rightarrow \beta$) oder Temperaturerniedrigung (Übergang $\beta \rightarrow \alpha$) vorgenommen werden.

Bei den Voruntersuchungen zur Bestimmung der kritischen Streuleistung wurde mit höherer Laserleistung (ca. 200 mW) und mit in das Kristallvolumen fokussiertem Laserstrahl gearbeitet. Dabei konnte folgendes beobachtet werden: Beim Herantasten an die Umwandlungstemperatur (Übergang $\alpha \rightarrow \beta$) trat spontan an der Eintrittsstelle des Lasers in den Kristall ein grell leuchtender Punkt auf, der langsam aber unaufhaltsam den Kristall durchwanderte (Dauer ca. 30 sec), Bewegungsrichtung war die Fortpflanzungsrichtung des Laserstrahles). Beim Phasenübergang $\beta \rightarrow \alpha$ erschien der grell leuchtende Punkt an der Laseraustrittsstelle und wanderte in entgegengesetzter Richtung durch den Kristall. Diese Beobachtungen, verbunden mit den später beschriebenen Experimenten, bei denen eine leuchtende Front (über die gesamte Kristalllänge) auftritt, deuten darauf hin, daß die "kritische" Streuung nur in einem Streuvolumen homogener Temperatur

auftritt. Diese Bedingung ist trotz der konstanten Temperatur des Thermostaten nur erfüllbar, wenn in das Streuvolumen eine geringe Lichtleistung eingestrahlt wird.

Die Kontrolle der Kristalltemperatur erfolgte mit Hilfe der Platin-Widerstandsfühler (siehe Abschnitt IV.1.2.2.) und der registrierten Ramanspektren. Dabei hat letztere Methode den Vorteil eine Temperaturbestimmung im Streuvolumen zu ermöglichen, während erstere die Temperatur der Kristalloberfläche liefert. Die Temperaturen der Platin-Fühler wurden simultan zur Leistung des Streulichtes registriert. Beim langsamen Überschreiten des Phasenumwandlungspunktes zeigten die Temperaturfühler, sobald die "kritische" Streuung beendet war, einen Sprung (von ca. 0,2 K), der als Hinweis auf eine, mit der Phasenumwandlung zusammenhängende, latente Wärme aufzufassen ist.

Der α - β Phasenübergang in Quarz ist auch mit Veränderungen im Ramanspektrum verbunden, da sich bei diesem Phasenübergang die Kristallsymmetrie ändert. Einen Hinweis auf die Temperaturdifferenz ($T_c - T$) des Kristalls von seiner Umwandlungstemperatur kann man für $T < T_c$ aus der Lage der soft-mode (Ramanlinie bei 147 cm^{-1} , 300 K) erhalten, die mit $(T_c - T) \rightarrow 0$ gegen 30 cm^{-1} wandert und bei T_c völlig aus dem Spektrum verschwindet (siehe (16), (71)). Bei den Streulichtmessungen wurde nun für jede Meßtemperatur die Lage der soft-mode im Ramanspektrum bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß bei Annäherung an den Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$, die Wellenzahl der soft-mode bis

zur Endlage bei 30 cm^{-1} verschoben wird (siehe Abb. IV.27a). Beim Überqueren des Phasenüberganges $\alpha \rightarrow \beta$ kann, unmittelbar nach dem Verschwinden der intensiven Lichtstreuung (siehe Abschnitt IV.4.4.), das Ramanspektrum von Abb. IV.27b registriert werden.

Wird der Kristall der Hochtemperaturphase langsam abgekühlt (Phasenübergang $\beta \rightarrow \alpha$), so erhält man bei T_c das Linienprofil von Abb. IV.27c. Aus dem Vergleich zwischen Abb. IV.24b und Abb. IV.24c ist zu entnehmen, daß die Temperatur in der β -Phase nun näher bei T_c liegt als nach dem Übergang $\alpha \rightarrow \beta$. Nach Beendigung des Phasenüberganges $\beta \rightarrow \alpha$, gekennzeichnet durch das Verschwinden der intensiven Lichtstreuung, tritt im Ramanspektrum wieder die soft-mode auf (Abb. IV.27d). Sie liegt nun, im Gegensatz zur Messung bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur von der Tieftemperaturphase aus (Abb. IV.27a), bei einer höheren Wellenzahl. Die registrierten Ramanspektren können als Nachweis dafür betrachtet werden, daß der Kristall nach dem Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ eine tiefere Temperatur besitzt als vor dem Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ und eine höhere Temperatur nach dem Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ als vor dem Übergang $\beta \rightarrow \alpha$.

Die temperaturabhängigen Veränderungen im Ramanspektrum, wie auch die Werte der Temperaturfühler bei den Phasenübergängen $\alpha \rightarrow \beta$ bzw. $\beta \rightarrow \alpha$ zeigen eindeutig, daß mit dem Phasenübergang eine latente Wärme verbunden sein muß. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Phasenübergang, wenigstens in dem engen Temperaturintervall in dem auch die "kritische" Streuung auftritt, von erster Ordnung ist.

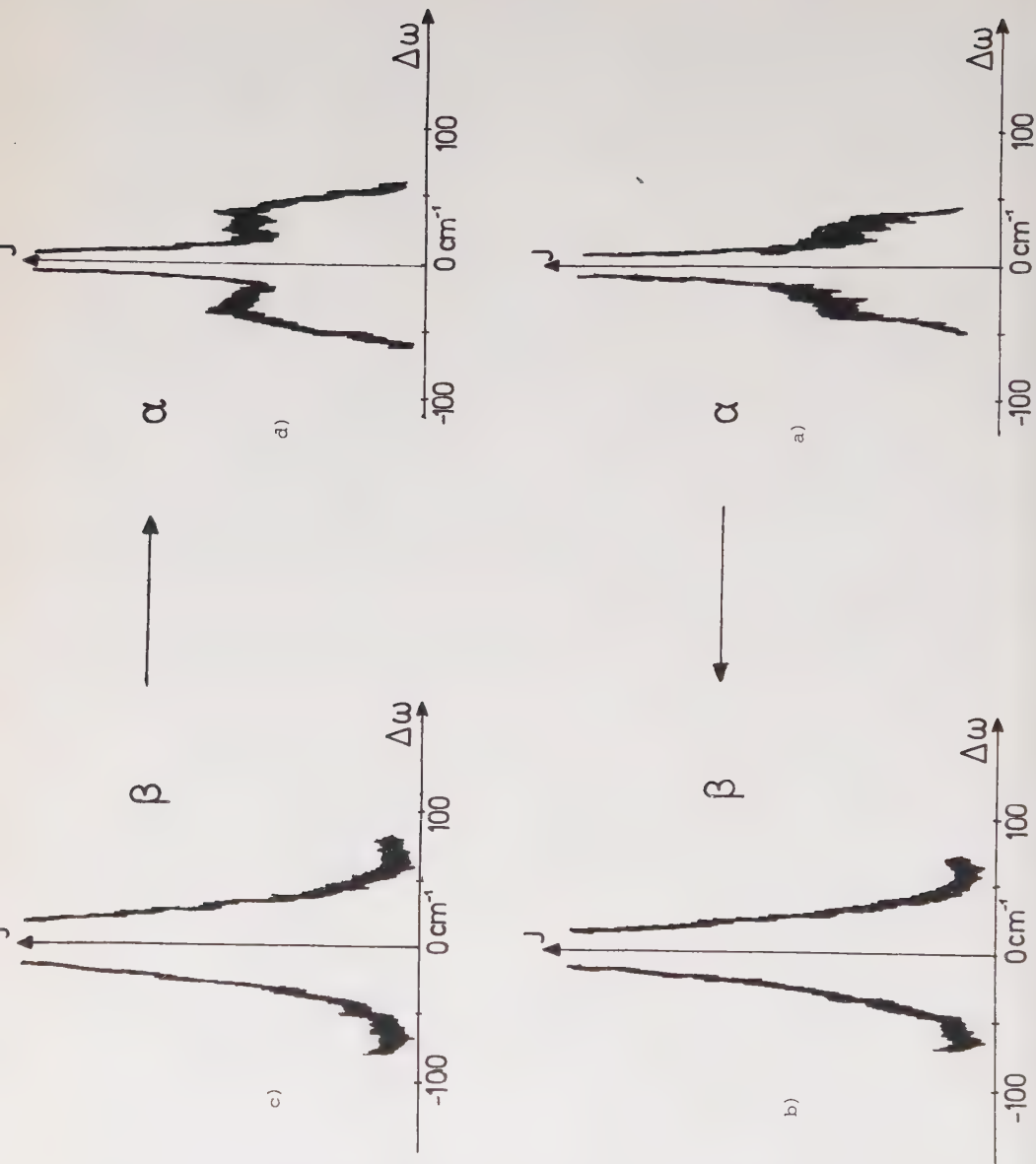


Abb. IV.27 : Veränderungen im niederfrequenten Teil des Ramanspektrums von SiO_2 beim Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$ und $\beta \rightarrow \alpha$

4.4. Untersuchungen der elastischen Lichtstreuung und Meßergebnisse

4.4.1. Messungen der Leistung im Streuvolumen um den Laserstrahl

Im ersten Teil der Untersuchungen wurde die Leistung des in 90^0 -Richtung elastisch gestreuten Lichtes als Funktion der Temperatur gemessen. Für diese Meßreihen wurde das Volumen um den Laserstrahl im Kristall vergrößert auf den Eingangsspalt (Spaltbreite 1 cm^{-1}) des Spektrometers abgebildet (siehe Abb.IV.26).

Für den zweiten Teil der Untersuchungen war im optischen Versuchsaufbau von Abb.IV.26 die Einfallrichtung des Laserstrahles (hier x-Richtung) gleich der Beobachtungsrichtung (hier y-Richtung). Mit dieser Versuchsanordnung kann nun das vorwärtsgestreuete Licht gemessen werden. Experimentell muß dabei der direkte Laserstrahl, durch Aufkleben eines kleinen Spiegels auf das Zentrum der Abbildungsoptik (L), ausgeblendet werden.

Die Registrierung der elastisch gestreuten Lichtleistung erfolgt durch Abtasten (Abtastgeschwindigkeit des Doppelmonochromators: $20 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$) eines Spektralbereichs von 30 cm^{-1} Breite um die Erregerlinie ($\omega_i = 19435 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 514,5 \text{ nm}$), wodurch ca. einmal pro Minute die Rayleighlinie registriert wird. Aus ihrer Höhe kann die Maximumleistung bestimmt werden. Durch integrieren der Fläche unter dem Linienprofil erhält man die integrierte Leistung. Die Experimente zeigen, daß die beiden Größen hier einander äquivalent sind.

Als Parameter der Messungen von gestreuter Leistung als Funktion der Temperatur können sowohl die Polarisierung des einfallenden Lichtes als auch die Polarisationsrichtung des beobachteten Streulichtes verändert werden. Eine dritte Variationsmöglichkeit ergibt sich durch Drehen des Kristalls in einer vorgegebenen Streugeometrie. Durch Vergleich der Streuleistungen bei verschiedenen Polarisationskombinationen und Kristallorientierungen kann eine mögliche Anisotropie des Streuprozesses im Einkristall untersucht werden. Die verschiedenen Streugeometrien, die Orientierungen des Kristalls in der Streugeometrie, sowie die Polarisierungen sind im Nachfolgenden durch die Notation $a(bc)d$ beschrieben. In dieser Symbolik bedeutet der erste Buchstabe (a) die Einfallsrichtung des Lasers, der letzte Buchstabe (d) die Beobachtungsrichtung. In der Klammer sind die Polarisierungen der einfallenden (b) und der gestreuten (c) Welle angegeben. Die Buchstaben x, y und z in den beschriebenen Experimenten beziehen sich auf die kristallographischen Richtungen der Quarzproben.

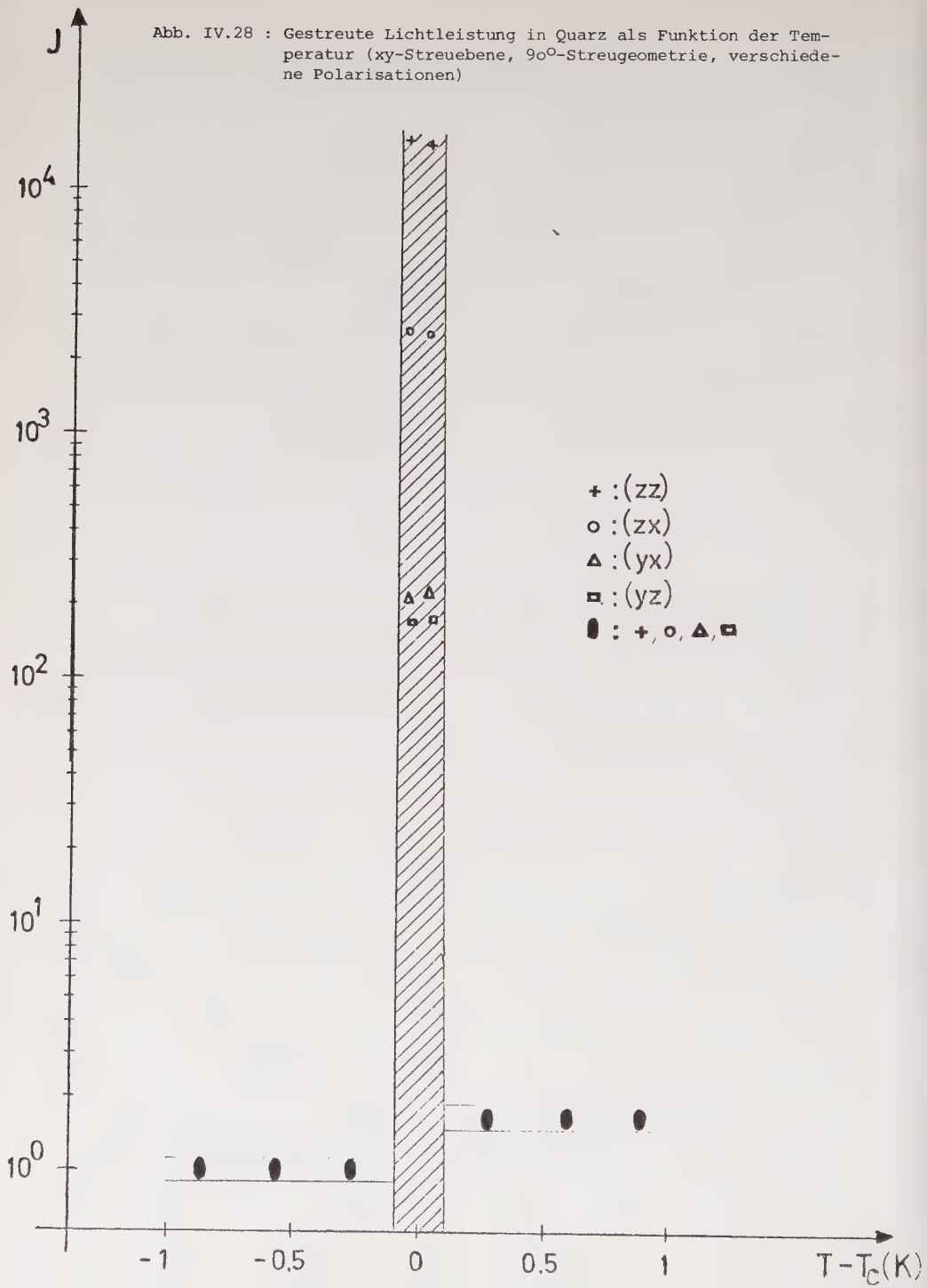
Die Streulichtmessungen in einer xy-Ebene des Kristalls ergaben zunächst folgendes: Die gestreute Lichtleistung steigt in der $x(bc)y$ -Streugeometrie sprunghaft an, sobald das Temperaturintervall $\xi = |(T - T_c)/T_c| \lesssim 10^{-4}$ erreicht wird, d.h. also bei $T = T_c - 0,1$ K oder $T = T_c + 0,1$ K. Eine weitere relative Annäherung an die Umwandlungstemperatur ist mit keiner merklichen Veränderung der gestreuten Leistung verbunden. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die gemessenen, normierten Streuleistungen in der α -Phase,

bei $T \sim T_c$ ($\epsilon \lesssim 10^{-4}$) und in der β -Phase für die Streugeometrie $x(bc)y$ angegeben, wobei die Polarisationen (bc) entweder (zx) , (zz) , (yz) oder (yx) sein können. Es ist bemerkenswert, daß besonders intensive Streuung nur auftritt, wenn die Polarisationsrichtung des einfallenden Lasers mit der kristallographischen z -Achse zusammenfällt. Der Streulichtanstieg der Komponente $x(zz)y$ ist bei T_c außerdem zehn bis hundertmal stärker als der der anderen Polarisationen. Abb.IV.28 zeigt die Abhängigkeit der gestreuten Leistung von der Temperatur $(T-T_c)$ für verschiedene Polarisationskombinationen.

Die Experimente in Vorwärtsstreuung ($x(bc)x$ -Streugeometrie) lieferten andere Ergebnisse: Während die extrem starke $x(bc)y$ -Streuung auftritt, sinkt die vorwärtsgestreute Leistung ab (Meßkomponenten $x(yy)x$, $x(zy)x$ und $x(yz)x$). Der Abfall ist jedoch wegen des hohen optischen Untergrundes, verursacht durch den nicht vollständig ausblendbaren Laserstrahl, sehr schwach. Er liegt mehr oder weniger im Rahmen des Meßfehlers. Mit Sicherheit wird durch die Messungen der Vorwärtsstreuung ausgeschlossen, daß in der Umgebung der α - β -Phasenumwandlung von Quarz, eine verstärkte Zunahme der Streuleistung für Streuung bei $k = 0$ auftritt, wie dies bei Lichtstreuung an kritischen Fluktuationen zu erwarten wäre.

Die Lichtstreuexperimente in der xz-Ebene des Kristalls lieferten ein überraschendes Ergebnis. Die gestreute Leistung der Orientierungen $x(yx)z$, $x(yy)z$, $x(zx)z$ und $x(zy)z$ sowie bei der Vorwärtsstreuung der Komponenten $z(yy)z$, $z(xx)z$, $z(xy)z$ und

Abb. IV.28 : Gestreute Lichtleistung in Quarz als Funktion der Temperatur (xy-Streuebene, 90° -Streugeometrie, verschiedene Polarisationen)



$z(yx)z$ zeigten keine meßbare Änderung beim Phasenübergang.

Tab. 1 Veränderung der gestreuten Leistung als Funktion der Temperatur für verschiedene Polarisationskombinationen in der xy -Streuebene

	α	T_c	β
$x (zz) y$	1	$1,5 \cdot 10^4$	1,7
$x (yz) y$	1	$1,7 \cdot 10^2$	1,5
$x (yx) y$	1	$2,0 \cdot 10^2$	1,7
$x (zx) y$	1	$2,6 \cdot 10^3$	1,8

4.4.2. Abhängigkeit der gestreuten Leistung vom Winkel zwischen Einstrahl- und Beobachtungsrichtung

Der Thermostat besitzt für die optischen Messungen vier um 90° versetzte Fenster (siehe Abb.IV.26, $F_1 \dots F_4$), es ist deshalb möglich, gleichzeitig zu den in Abschnitt IV.4.4.1. beschriebenen Messungen, das senkrecht zur Lasereinfallsrichtung gestreute Licht visuell zu beobachten. Bei den Messungen der Vorwärtstreueung $x(bc)x$ in Abschnitt IV.4.4.1. ist dies die Komponente $x(bn)y$ oder $x(bn)z$, bei den 90° -Streuexperimenten $a(bc)d$ in Abschnitt IV.4.4.1. die Komponente $a(bn)d$. Das Symbol n steht für nicht polarisiert, da mit bloßem Auge die Polarisation des Lichtes nicht beobachtet werden kann.

Die visuellen Beobachtungen lieferten folgendes Bild: Die "kritische" Opaleszenz ist immer nur bei Lichtstreuung in der xy-Ebene des Kristalls beobachtbar. Sie ist intensiver, wenn die Polarisationsrichtung des einfallenden Laserstrahles senkrecht zur Beobachtungsrichtung liegt. Diese Informationen sind nur als Bestätigung der elektronischen Messungen in Abschnitt IV.4.4.1. zu werten. Eine zusätzliche Information ergibt sich aus den möglichen kleinen Veränderungen der Beobachtungsrichtung. Durch das Streuzentrum im Kristall und das Thermostatenfenster wird experimentell ein Öffnungskegel von 30° vorgegeben, in dem die Beobachtungsrichtungen liegen müssen. Somit kann prinzipiell in der yz-Ebene des Kristalls die Beobachtungsrichtung um einen Winkel bis zu $\pm 15^\circ$ gegen die y-Achse und/oder in der xy-Ebene des Kristalls um einen Winkel bis zu $\pm 15^\circ$ gegen die y-Achse, was von der ursprünglichen 90° -Streugeometrie wegführt, verkippt werden (siehe Abb.IV.26). In der oben angegebenen Notation a(bc)d ist dann die Beobachtungsrichtung entsprechend zu modifizieren. Experimentell konnte festgestellt werden, daß die intensivste Streuung auftritt, wenn die Beobachtungsrichtung genau senkrecht zum einfallenden Laserstrahl und senkrecht zur z-Achse steht. Kleine Abweichungen von der festgelegten Richtung in der xz- oder xy-Ebene ergeben einen starken Abfall der "kritisch" gestreuten Leistung, besonders, wenn die Beobachtungsrichtung nicht genau senkrecht zur z-Achse liegt. Aus den Beobachtungen ist zu schließen, daß die "kritische Opaleszenz" erstens nur in der xy-Ebene des Kristalls auftritt und zweitens der stärkste Anstieg der gestreuten Leistung beim Phasenübergang nur bei Betrachtung senkrecht zum einfallenden Licht stattfindet.

4.4.3. Streuleistung verschiedener Volumina des Kristalls bei $x(bc)y$ -Streugeometrie

Beim Phasenübergang $\beta \rightarrow \alpha$ (Abkühlen des Kristalls) konnte man beobachten, daß, sobald die kritische Temperatur bis auf $T_c + 0,2$ K erreicht war, im Kristallvolumen am obersten Teil des Kupferaufsatzes (siehe Abb.IV.1) eine grell leuchtende, "kritisch opaleszierende" Front in Form eines ausgedehnten Fadens, parallel zum Laserstrahl (x-Richtung) erscheint. Der Laserstrahl, der in der Mitte des Kristalls läuft, wird von der Helligkeit dieser Front überstrahlt und ist deshalb nicht mehr sichtbar. Eine Temperaturerniedrigung des Thermostaten um 0,1 K verschiebt die "opaleszierende" Front weiter (in z-Richtung), ihr Rand hat nun die Kristallmitte erreicht, der Laserstrahl im Kristall läuft gerade in der Front. Bei weiterem Abkühlen erfolgt eine Verschiebung der Front in den dem Ofenblock benachbarten Teil des Kristalls, bei ihrem Verschwinden ist der Phasenübergang beendet, was sich in einem Temperatursprung bemerkbar macht, wie in Abschnitt IV.4.3. erwähnt.

Beim Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$, bei dem ein Aufheizen des Kristalls in kleinen Temperaturschritten stattfand, treten dieselben Erscheinungen wieder auf, nur wandert die "opaleszierende" Front nun in entgegengesetzter Richtung durch den Kristall. Der Phasenübergang ist wieder abgeschlossen, sobald die Front verschwindet (diesmal im Kupferaufsatz, entsprechend der "kältesten" Stelle im Kristall) und gleichzeitig ein Temperatursprung des Kristalls gemessen wird.

Erwähnenswert ist bei den oben beschriebenen Vorgängen, daß das Auge keinen Helligkeitsunterschied der leuchtenden Front als Funktion ihrer Lage im Kristall erkennen kann. Besonders beim Durchgang der Front durch den Laserstrahl im Kristall würde man einen starken Anstieg der Helligkeit, infolge der großen Lichtleistung des Laserstrahles in diesem Teil des Kristallvolumens, erwarten. Um den eben beschriebenen subjektiven Eindruck durch eine objektive Messung zu untermauern wurde die Streuleistung der leuchtenden Front als Funktion ihrer Lage im Kristall bei der Phasenumwandlung elektronisch registriert. Experimentell ist dazu nötig die Abbildungsoptik in Abb.IV.26 in z-Richtung zu bewegen, bis jeweils die leuchtende Front, die sich beim Phasenübergang in z-Richtung durch den Kristall verschiebt, auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet wird. Bei jeder kleinen Temperaturerhöhung ist diese Abbildung nachzujustieren, da sich die Front als Funktion der Temperatur im Kristall verschiebt.

Die Messungen zeigten, daß der starke Anstieg der elastisch gestreuten Leistung bei den Streugeometrien $x(yx)y$, $x(zx)y$, $x(yz)y$ und vor allem bei $x(zz)y$ um mehrere Größenordnungen gegenüber der Streuung in der α -Phase (bei $T_c - 3$ K) bzw. der β -Phase (bei $T_c + 3$ K), sofort beim Auftreten der leuchtenden Front eintritt. Wenn die "opaleszierende" Front den Laserstrahl durchwandert, tritt nochmals eine kleine Steigerung der gestreuten Lichtleistung auf, die jedoch weit geringer ist, als der "kritische" Anstieg der Leistung beim Auftauchen der Front. Die gestreute Leistung in der Front ist, wenn sie den Laserstrahl beinhaltet, doppelt so groß wie die gestreute Leistung in der Front am Ende des Kristalls.

V. SCHLUSSBETRACHTUNG ÜBER DIE ELASTISCHE LICHTSTREUUNG IN FESTKÖRPERN NAHE IHRER KRITISCHEN TEMPERATUREN. THEORETISCHE VORHERSAGEN UND EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die Lichtstreuung in der Nähe von Phasenumwandlungen von zweiter Ordnung in Festkörpern, insbesondere die Frage nach der Möglichkeit kritische Opaleszenz in Festkörpern beobachten zu können, wird in der Literatur seit über 20 Jahren behandelt (siehe z.B. (1)-(23), (75)-(77)).

Zur Berechnung der gestreuten Lichtleistung werden die Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten im Streuvolumen herangezogen, da die Streuleistung proportional zum Mittelwert des Schwankungsquadrates ist, $I_s \sim \langle \Delta \epsilon^2 \rangle$ (siehe Abschnitt II.4.2.).

Die Schwankungen $\Delta \epsilon$ der Dielektrizitätskonstanten ϵ lassen sich als Summe der Produkte von Ableitungen $\frac{\partial \epsilon}{\partial x_i}$ nach den physikalischen Variablen x_i darstellen

$$\Delta \epsilon = \sum_i \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \quad (V.1)$$

In der Literatur gehen die Autoren bei der Berechnung der Streuleistung von der Annahme aus, daß aus $\Delta \eta$, den Schwankungen des Ordnungsparameters (siehe Abschnitt I) Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten resultieren, ohne auf den Kopplungsmechanismus zwischen Ordnungsparameter und Dielektrizitätskonstante einzugehen. Auch über die Kopplungsstärke zwischen beiden Größen gibt es keine Angaben. In der Nähe der Umwandlungstemperatur sollen die Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten proportional zu den Schwankungen des Ordnungsparameters werden

$$\Delta \epsilon \sim \Delta \eta \quad (V.2)$$

das heißt, der Einfluß des Ordnungsparameters auf die Dielektrizitätskonstante überwiegt alle anderen Einflüsse (vergleiche Gl. (V.1)). Mit dieser Annahme läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Streuleistung berechnen. Diese Berechnungen führen alle zu einer Zunahme der gestreuten Lichtleistung im Festkörper, sobald man sich dem magnetischen, ferroelektrischen oder kristallographischen Phasenumwandlungspunkt nähert. Es treten Streuphänomene analog zur kritischen Opaleszenz bei Gas-Flüssigkeitsphasenumwandlungen auf.

Obwohl diese theoretischen Vorhersagen schon 20 Jahre alt sind, gibt es bis heute noch kein die Theorie bestätigendes Experiment. Die Lichtstreuung beim α - β -Phasenumwandlungspunkt von Quarz wurde zunächst als Bestätigung interpretiert, diese Interpretation ist jedoch nicht richtig (siehe Abschnitt IV.4.1. und V.2.).

Die in Abschnitt IV.1.-4. geschilderten Messungen der Abhängigkeit des Streulichtes von der Temperatur an den magnetischen Phasenumwandlungspunkten von Yttriumeisengranat, Eisenborat und Mangandifluorid und am kristallographischen Phasenumwandlungspunkt von Quarz lieferten nur bei Quarz einen steilen Anstieg der gestreuten Leistung am Umwandlungspunkt. Abb. V.1 gibt den Temperaturverlauf der gemessenen, normierten Leistungen (relative Einheiten) für die untersuchten Materialien in der Umgebung ihrer Phasenumwandlungspunkte wieder.

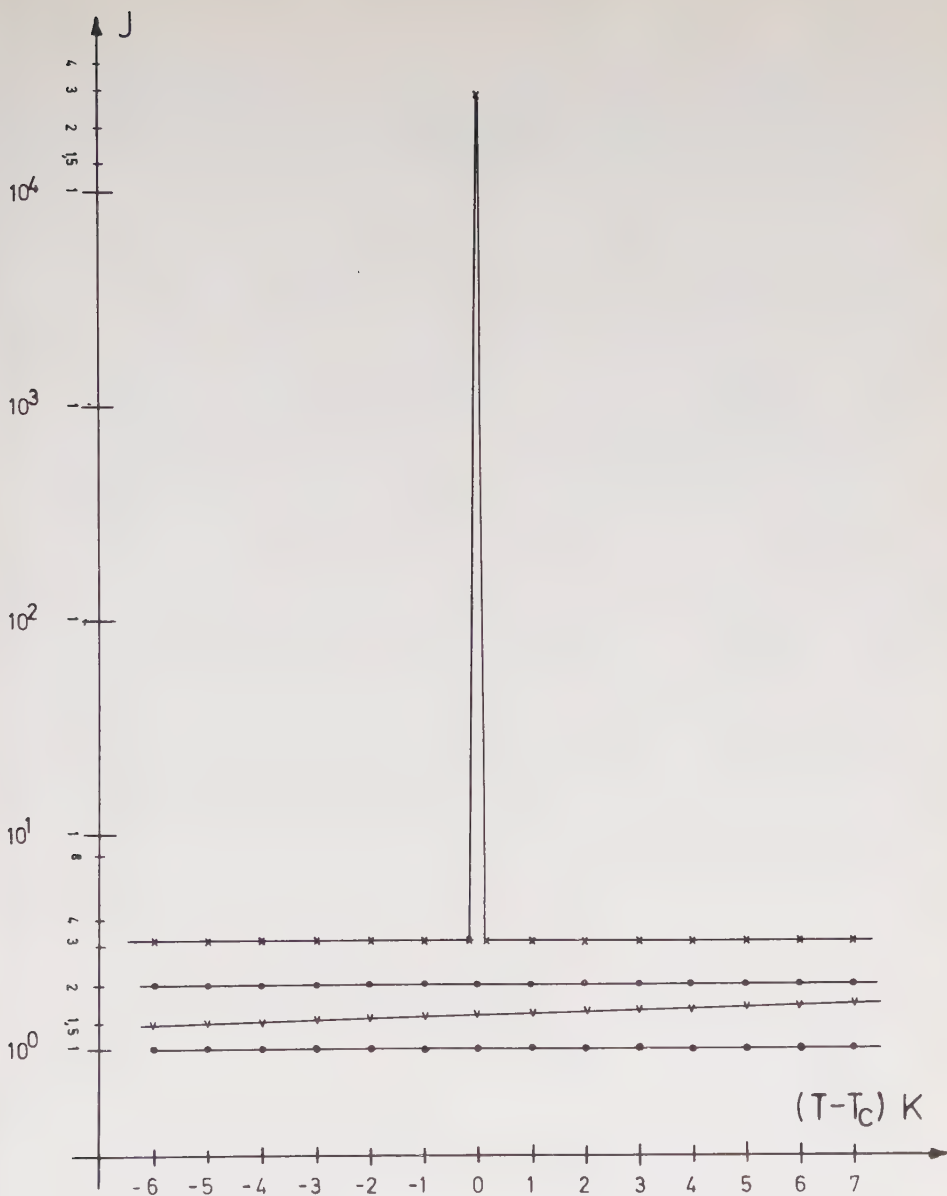


Abb. V.1 : Elastisch gestreute Lichtleistung in verschiedenen Kristallen als Funktion der Temperatur in der Nähe der Phasenumwandlungen. Der Übersichtlichkeit halber sind die Streuleistungen bei $T = T_C - 5$ K für MnF_2 (•) auf 1, YIG (▼) auf 1,5, FeBO_3 (°) auf 2 und SiO_2 (x) auf 3 (rel. Einheiten) normiert

1. ZUR DEUTUNG DER STREULICHTMESSUNGEN IN DER UMGEBUNG DER MAGNETISCHEN PHASENUMWANDLUNGSPUNKTE VON YTTRIUMEISEN- GRANAТ, EISENBORAT UND MANGANDIFLUORID

Bei den Materialien $Y_3Fe_5O_{12}$, $FeBO_3$ und MnF_2 war, wie schon in den Abschnitten IV.1.-3. beschrieben und in Abb.V.1 dargestellt, im Gegensatz zu den oben ausgeführten theoretischen Vorhersagen, kein Einfluß der magnetischen Phasenumwandlungen auf die gestreute Lichtleistung nachzuweisen. Der Grund für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment liegt in der Annahme der Berechnungen, daß die Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten von Fluktuationen des Ordnungsparameters bestimmt werden. In Festkörpern wird die Dielektrizitätskonstante durch die Gitterbausteine und den Aufbau des Kristallgitters bestimmt. Ob bei Phasenumwandlungen beobachtbare Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten auftreten, hängt davon ab, wie stark die Schwankungen des Ordnungsparameters das Kristallgitter beeinflussen. Für magnetische Phasenumwandlungen können die Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten berechnet werden, wenn bekannt ist, welche Veränderungen im Kristallgitter durch ein geordnetes Spinsystem hervorgerufen werden. Die Spins sind über die Spin-Bahn-Kopplung mit den Gitterbausteinen verbunden. Dadurch werden auf diese Kräfte ausgeübt, sobald in einem Schwankungsbereich eine Ausrichtung der Spins auftritt (magnetoelastische Wechselwirkung). Es kann zu einer Gitterkompression kommen, wenn die elastischen Wechselwirkungen zwischen den Gitterbausteinen nicht die magnetoelastischen um Größenordnungen überwiegen. Die elastischen Wechselwirkungen, die das physikalische Verhalten der Festkörper maßgeblich bestimmen, werden,

ebensowenig wie die Kristallanisotropie, bei den Berechnungen der Streuleistung in der Umgebung von Festkörperphasenübergängen berücksichtigt. Die Schwankungen des Ordnungsparameters, nämlich der Magnetisierung, führen zu Dichteschwankungen im Kristall (siehe Bläschenmodell, Abschnitt II.5.3.), welche Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten hervorrufen. Entscheidend für einen beobachtbaren Streuprozess an diesen Schwankungen, d.h. für eine Veränderung der gestreuten Lichtleistung als Funktion der Temperatur, ist die Größe der Dichteschwankungen und diese hängt von der Größe der magnetoelastischen Wechselwirkung ab.

Mit der Annahme, die gestreute Lichtleistung wird nur durch Dichteschwankungen im Kristall hervorgerufen, läßt sich aus den Streuexperimenten eine Abschätzung der maximalen Magnetostraktion ω_{T_c} in den Bereichen magnetischer Ordnung bei T_c gewinnen. Der relative Unterschied der gestreuten Leistung oberhalb (J_T) und am kritischen Punkt (J_{T_c}) bei den in Abschnitt IV.1.-3. beschriebenen Experimenten ist

$$\frac{J_{T_c} - J_T}{J_T} = \frac{\langle (\Delta \rho)_{T_c}^2 \rangle - \langle (\Delta \rho)^2 \rangle}{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle} \leq 10^{-2} \quad (V.3)$$

Die Schwankungen der Dichte und damit des Brechungsindex oberhalb T_c rühren dabei von statischen Inhomogenitäten im Kristall her und sind im untersuchten Temperaturintervall um T_c unabhängig von der Temperatur. Betrachtet man zwei Bereiche (Volumen V_1 und V_2) in sich homogener jedoch voneinander verschiedener Dichten (ρ_1 und ρ_2 , mit $\rho_1 > \rho_2$), in denen jeweils n Teilchen der Masse M enthalten sein sollen, so ergibt sich die Änderung der Dichte $\Delta \rho$

im Streumedium beim Übergang vom Bereich 1 in den Bereich 2 zu

$$\Delta \mathcal{S} = \mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2 = n \cdot N \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) .$$

Am kritischen Punkt T_c tritt eine Änderung von $\Delta \mathcal{S}$ auf, wenn in einem der betrachteten Bereiche, z.B. im Bereich 1, eine Ausrichtung der Spins stattfindet. Verursacht durch die Sättigungsmagnetostriktion ω_{T_c} wird das Volumen von Bereich 1 nun V_1' , die Dichte $\mathcal{S}_1'$. Die Änderung der Dichte im Streumedium beim Übergang vom magnetisch geordneten Bereich 1 zum ungeordneten Bereich 2 beträgt nun

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{S}_{T_c} &= \mathcal{S}_1' - \mathcal{S}_2 = n \cdot N \left(\frac{1}{V_1'} - \frac{1}{V_2} \right) = n \cdot N \left(\frac{1}{V_1 - |\omega_{T_c}| V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = \\ &= \frac{1}{(1 - |\omega_{T_c}|)} (\Delta \mathcal{S} + |\omega_{T_c}| \mathcal{S}_2) \geq \frac{1}{(1 - |\omega_{T_c}|)} \cdot \Delta \mathcal{S} \end{aligned}$$

Dieser Zusammenhang zwischen $\Delta \mathcal{S}_{T_c}$ und $\Delta \mathcal{S}$ gilt für alle Bereiche im Kristall, wenn bei der Betrachtung zu einem Bereich in dem sich magnetische Ordnung ausbildet (Dichte $\mathcal{S}_i$ bei der Temperatur T , Dichte $\mathcal{S}_i'$ bei T_c), ein benachbarter, auch bei T_c magnetisch nicht geordneter (Dichte $\mathcal{S}_j$ bei der Temperatur T , Dichte $\mathcal{S}_j' = \mathcal{S}_j$ bei T_c), mit $\mathcal{S}_j < \mathcal{S}_i$ ausgewählt wird.

Die oben ausgeführten Überlegungen führen für die maximal zu erwartende relative Änderung der gestreuten Leistung bei T_c zu dem Ausdruck

$$\frac{\langle (\Delta \mathcal{S}_{T_c})^2 \rangle - \langle (\Delta \mathcal{S})^2 \rangle}{\langle (\Delta \mathcal{S})^2 \rangle} \geq \frac{1}{(1 - |\omega_{T_c}|)} - 1 . \quad (V.4)$$

Aus den Messungen der gestreuten Lichtleistung (siehe Abschnitt IV.1.-3. und Gl.(V.3)) und Gl.(V.4) folgt für die Sättigungsmagnetostriktion ω_{T_c} in den magnetischen Schwankungsbereichen bei T_c

$$|\omega_{T_c}| < 5 \cdot 10^{-3} \pm 100 \%$$

2. ZUR DEUTUNG DER ELASTISCHEN "KRITISCHEN" STREUUNG IN QUARZ BEI DER α - β -PHASENUMWANDLUNG

Beim α - β -Phasenübergang von Quarz tritt ein Anwachsen der elastisch gestreuten Lichtleistung auf. Es erhebt sich die Frage, welche mit der Phasenumwandlung zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften die Ursache für eine Veränderung der Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten und damit des Brechungsindex sein können.

Daß das Anwachsen der Lichtstreuung bei der α - β -Phasenumwandlung von Quarz nicht, wie von Yakovlev ((13)-(15)) und Ginzburg ((3)-(5)) angenommen wurde, auf Fluktuationen des Ordnungsparameters zurückzuführen ist, wurde von Shapiro und Cummins ((16), (17), (71)) durch eine rein phänomenologische Betrachtung klargestellt (siehe Abschnitt IV.4.). Das Anwachsen der Lichtstreuung kann also nicht durch dynamische, sondern nur durch statische Phänomene hervorgerufen werden.

Eine mögliche Deutung für Lichtstreuung an statischen Eigenschaften ist die von Bartis (12) erwähnte Rayleigh-Gans-Streuung in einem Zweiphasenmedium. Hier findet die Lichtstreuung an den Grenzflächen zweier koexistierender Phasen in Form von Vielfachstreuung statt. Die beiden Phasen dürfen sich bezüglich ihres Brechungsindex nur wenig unterscheiden ($\Delta n \sim 10^{-3}$), damit die Wellenlängenabhängigkeit der "kritischen" Streuleistung den von Yakovlev gefundenen Zusammenhang $I_s \sim 1/\lambda_i^4$ aufweist (I_s , gestreute Lichtleistung, λ_i , Wellenlänge der einfallenden Lichtwelle).

In der Umgebung der α - β -Umwandlungstemperatur treten bei Quarz zwei verschiedene Zweiphasengebiete auf:

- i) Untersuchungen des Brechungsindex als Funktion der Temperatur ergaben, daß in unmittelbarer Umgebung der Umwandlungstemperatur zwei koexistierende optische Modifikationen auftreten. Beide sind doppelbrechend, nahe T_c können daher zwei ordentlich und zwei außerordentlich gebrochene Strahlen beobachtet werden (siehe Semenchenko (70), Baranski (78)). Das gleichzeitige Auftreten beider Modifikationen bei T_c wurde durch Ultraschallmessungen von Höchli ((52), (79)) bestätigt. Aus dieser Tatsache ist zweierlei zu entnehmen. Erstens kann der α - β -Phasenübergang von Quarz in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (siehe Abschnitt IV.4.3.) in der Umgebung von T_c nicht von zweiter Ordnung sein. Zweitens durchläuft eine Lichtwelle in einem SiO_2 -Kristall nahe der Umwandlungstemperatur Bereiche von verschiedenem Brechungsindex.
- ii) Röntgenuntersuchungen von Young (80) zeigen, daß in der Umgebung der Umwandlungstemperatur die Kristallstruktur von Quarz in Domänen von Dauphiné-Zwillingen zerfällt. Diese Dauphiné- oder elektrischen Zwillinge unterscheiden sich im Gitteraufbau durch eine Drehung um 180° um die z-Achse (siehe Abb.III.14) und entstehen durch positive oder negative Werte des Ordnungsparameters (siehe Abschnitt III.4.1.2.). Von der Kristallstruktur gesehen, sind die Dauphiné-Zwillinge durch optische Meßmethoden nicht unterscheidbar. Sie unterscheiden sich weder im Brechungsindex, noch in der optischen

Aktivität, sofern der Kristall keinen Spannungen ausgesetzt wird (siehe Indenbom (81)). Nähert man sich der Phasenumwandlungstemperatur, so werden die Domänen der Dauphiné-Zwillinge kleiner, wodurch die Dichte der Bereichswände zunimmt.

Nach den Ausführungen von Kirste und Porod (82) ist die Leistung der unter 90^0 zur einfallenden Welle gestreuten Strahlung in Zweiphasengebieten proportional zur Oberfläche ihrer Phasengrenze. In der Umgebung der α - β -Umwandlungstemperatur wachsen die Phasengrenzflächen sowohl zwischen den oben angegebenen beiden optischen Modifikationen als auch zwischen den Dauphiné-Zwillingen stark an. Damit wäre eine starke Zunahme der in 90^0 -Richtung gestreuten Lichtleistung bei Vielfachstreuung an den Grenzflächen sowohl der optischen Modifikationen als auch der Dauphiné-Zwillinge zu erwarten, sofern die Dielektrizitätskonstante an den Grenzflächen der Dauphiné-Zwillinge beeinflusst wird.

Wie die Lichtstreuexperimente der vorliegenden Arbeit zeigten (Abschnitt IV.4.), tritt eine Zunahme der gestreuten Leistung beim Überqueren der Phasenumwandlungstemperatur nur bei Lichtstreuung in der kristallographischen xy-Ebene auf, das Streuphänomen ist also anisotrop. Eine Übertragung der experimentellen Ergebnisse auf die oben ausgeführten Überlegungen würde bedeuten, daß die für die Vielfachstreuung verantwortlichen Phasengrenzen nur Brechungsindexänderungen in der xy-Ebene hervorgerufen. Parallel zur z-Achse bleibt der Brechungsindex homogen.

Mit dieser Voraussetzung können Vielfachstreuung bzw. Reflexion an Phasengrenzflächen nur in der xy-Ebene stattfinden. Ein Lichtstrahl, der parallel zur z-Richtung in den Kristall einfällt, bleibt von den Phasengrenzflächen unbeeinflusst, ein in der xy-Ebene einfallender Strahl kann nicht in z-Richtung gestreut werden.

Es ist leicht zu erkennen, daß die Grenzflächen der beiden optischen Modifikationen, die sich sowohl im außerordentlichen als auch im ordentlichen Brechungsindex unterscheiden, die oben erwähnte Forderung, daß die Grenzflächen in der xy-Ebene zu Änderungen des Brechungsindex führen, nicht erfüllen. Die Erklärung der "kritischen" Lichtstreuung beim α - β -Phasenübergang von Quarz durch Vielfachstreuung an Grenzflächen der beiden optischen Modifikationen, wie sie Bartis (12) vorschlägt, scheidet somit aus.

Eine Erklärung des experimentell gefundenen Verhaltens der gestreuten Leistung durch Vielfachstreuung an Grenzflächen der Dauphiné-Zwillinge erscheint wahrscheinlich. Wie eingangs erwähnt, unterscheiden sich die Dauphiné-Zwillinge durch 180°-Drehung der Bereiche um die kristallographische z-Achse. Diese Bewegung ist gleichwertig einer Rechts- bzw. Linksdrehung der die Si-Atome umgebenden Sauerstoffoktaeder, und genau diese Bewegung führt zum Phasenübergang. Ein Vergleich der Gitterkonstanten in der α - und der β -Phase zeigt, daß sich die z-Achse beim Phasenübergang wesentlich weniger ändert, als die x- und

y-Achse. Es erscheint deshalb naheliegend anzunehmen, daß in den Grenzflächen der Dauphiné-Zwillinge Spannungen in x- und y-Richtung auftreten und diese Änderungen der Dielektrizitätskonstanten bzw. des Brechungsindex erzeugen, welche auf die xy-Ebene des Kristalls beschränkt bleiben.

Wird die "kritische" Lichtstreuung beim α - β -Phasenübergang als Vielfachstreuung bzw. Reflexion an den Phasengrenzflächen betrachtet, so sind auch die Unterschiede der gestreuten Leistung bei verschiedenen Polarisationsrichtungen der eingestrahlten und der gestreuten Lichtwelle erklärbar. Ist die eingestrahlte Lichtwelle in z-Richtung polarisiert, so kann bei Vielfachstreuung keine Änderung der Polarisationsrichtung der gestreuten Strahlung eintreten, da der elektrische Vektor immer senkrecht zur Streuebene steht. Die z-Komponente der beobachteten Streustrahlung muß dann auch stärker sein als die x-Komponente, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund (siehe Abb.IV.28). Ist die einfallende Lichtwelle in y-Richtung polarisiert, so muß zweierlei beachtet werden. Erstens haben die an verschiedenen Phasengrenzen gestreuten Wellen nicht mehr dieselbe Polarisation, da die Polarisationsrichtung der gestreuten Welle vom Einfallswinkel auf die Grenzfläche abhängt. Zweitens wird die Leistung des gestreuten Lichtes bei Vielfachstreuung bzw. Reflexion von y-polarisiertem Erregerlicht immer geringer sein als von z-polarisiertem, da beim Streuprozess ein Maximum der Lichtemission nur senkrecht zur Schwingungsrichtung des elektrischen Feldes erfolgt (Hertz'scher Dipol). Die experimentell gefundene Abhängigkeit der gestreuten Leistung von den Polarisationsrichtungen bestätigt die obigen Überlegungen.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die elastische, quasi-elastische und inelastische Lichtstreuung als Funktion der Temperatur in verschiedenen Kristallen untersucht. Das besondere Interesse galt den Fragen nach dem Einfluß von Phasenumwandlungen auf die Lichtstreuung und nach dem möglichen Auftreten von kritischer Lichtstreuung in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs.

- 1) Eine Anzahl verschiedener experimenteller Methoden wurde entwickelt, um als Funktion der Temperatur Streulichtmessungen, mit und ohne Energieauflösung, an den weit auseinanderliegenden Umwandlungspunkten der untersuchten Kristalle $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, FeBO_3 , MnF_2 und SiO_2 durchführen zu können (Abschnitt IV.1.2., 1.3., 1.4., 2.4., 2.5.3., 2.5.4. und 4.2.).

ELASTISCHE LICHTSTREUUNG IN DER UMGEBUNG DER KRISTALLOGRAPHISCHEN α - β -PHASENUMWANDLUNG VON QUARZ

- 2) Zum ersten Mal wurden Messungen der elastischen Lichtstreuung an Quarz in der Umgebung der kristallographischen α - β -Phasenumwandlung als Funktion von Polarisation und Orientierung durchgeführt und die Abhängigkeit der gestreuten Leistung von der Temperatur T im Intervall $10^{-5} \leq (T-T_c)/T_c \leq 10^{-1}$ bestimmt (Abschnitt IV.4.4.). Die Streuleistung am Phasenumwandlungspunkt ($|(T-T_c)/T_c| \leq 10^{-4}$) erwies sich als extrem anisotrop und von den Polarisationsrichtungen der einfallenden und der

gestreuten Lichtwelle abhängig. Eine Zunahme nahe T_c tritt nur bei Lichtstreuung in der kristallographischen xy-Ebene auf und besitzt ein scharfes Maximum für Streuung senkrecht zur einfallenden Lichtwelle.

- 3) In Abschnitt V.2. wird die Ursache für das Auftreten intensiver Lichtstreuung beim α - β -Phasenübergang in Quarz diskutiert und ein Streumechanismus angegeben, mit dessen Hilfe die in Abschnitt IV.4. experimentell gefundene Anisotropie des Streuprozesses und Abhängigkeit der gestreuten Leistung von der Polarisierung erklärt werden können. Es kommt in der xy-Ebene zu Vielfachstreuung an Schwankungen des Brechungsindex, welche durch Spannungen in den Grenzflächen von Dauphiné-Zwillingen hervorgerufen werden.
- 4) Aus dem mit zwei verschiedenen experimentellen Methoden gemessenen Temperaturverhalten des SiO_2 -Kristalls beim Phasenübergang wird geschlossen, daß die α - β -Phasenumwandlung, in einem engen Temperaturbereich um T_c , von erster Ordnung ist.

ELASTISCHE UND QUASIELASTISCHE LICHTSTREUUNG IN DER UMGEBUNG MAGNETISCHER PHASENUMWANDLUNGEN

- 5) Messungen der Leistung des elastisch gestreuten Lichtes in Abhängigkeit von Polarisation und Orientierung wurden in der Umgebung der magnetischen Umwandlungstemperaturen von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, FeBO_3 und MnF_2 -Kristallen durchgeführt. Ein An-

wachsen der gestreuten Lichtleistung tritt für Temperaturen aus dem Intervall $10^{-5} \lesssim |(T-T_c)/T_c| \lesssim 10^{-1}$ nicht auf (Abschnitt IV.1.3.3., 1.4.3., 2.4.4. und IV.3.). Daraus wird gefolgert, daß die Schwankungen des Ordnungsparameters nicht zu beobachtbaren Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten führen (Abschnitt V.1.).

- 6) Durch die magnetoelastische Wechselwirkung im Kristall führen Schwankungen des Ordnungsparameters (Magnetisierung) zu Schwankungen der Dichte, die von der Sättigungsmagnetostraktion ω_{T_c} abhängen. Aus diesen Dichteschwankungen resultiert eine indirekte Lichtstreuung an den Schwankungen der Magnetisierung (Bläschenmodell, Abschnitt II.5.3. und V.1.). Aus den Messungen der gestreuten Lichtleistung oberhalb und bei ($\varepsilon \lesssim 10^{-4}$) T_c läßt sich eine Abschätzung der Sättigungsmagnetostraktion bei T_c gewinnen. Die Rechnung liefert für ω_{T_c} einen Maximalwert von $5 \cdot 10^{-3}$ (Abschnitt V.1.).

- 7) Die Registrierung der quasielastischen Lichtstreuung wurde mit einer Empfindlichkeit durchgeführt, die Streuleistungen, wie sie durch Magnon-Photon Wechselwirkung auftreten, nachweisbar machen (Abschnitt IV.2.4.4.). Eine Inelastizität der Lichtstreuung durch die sich ausbildenden Fluktuationen an magnetischen Phasenumwandlungspunkten tritt nicht auf.

INELASTISCHE LICHTSTREUUNG AN FeBO_3 ALS FUNKTION DER TEMPERATUR ZWISCHEN 5 UND 400 K

- 8) Es wurden zum ersten Mal bei Temperaturen zwischen 5 und 400 K nochauflösende Ramanspektren über den Wellenzahlen-

bereich zwischen $+ 350$ und $- 1250 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Daraus konnten die Temperaturabhängigkeit von Energie, Halbwertsbreite, Linienprofil und Streuleistung der Phononen ermittelt werden. Ein Einfluß der magnetischen Phasenumwandlung bei 348 K auf diese Größen wird diskutiert (Abschnitt IV. 2.5.5.3. bis IV.2.5.5.5.).

- 9) Die Veränderung von Energie und Linienprofil der Zweimagnonenbande mit der Temperatur wurde ermittelt. Für Temperaturen T zwischen 100 und 300 K ergibt sich eine Abhängigkeit der Maximumsenergie $\omega_{2 \text{ mag}}$ vom relativen Temperaturabstand $|(T-T_c)/T_c|$ nach einem Potenzgesetz $\omega_{2 \text{ mag}} \sim |(T-T_c)/T_c|^a$. Der Exponent a wurde zu $a = 0,14 \pm 0,01$ bestimmt (Abschnitt IV.2.5.5.2.).
- 10) Aus den registrierten Raman-Spektren ist zu entnehmen, daß die Zweimagnonenbande etwa 40 K unterhalb des Phasenumwandlungspunktes im Phonon bei 397 cm^{-1} verschwindet. Dieses Verhalten wird durch Kopplung zwischen Zweimagnonenanregung und dem Phonon bei 397 cm^{-1} gedeutet (Abschnitt IV.2.5.5.1.).
- 11) Auf eine Beeinflussung des Phonons bei 397 cm^{-1} durch die magnetische Ordnung im Kristall wird aus dem Vergleich des Temperaturverhaltens von Zweimagnonen- und (397 cm^{-1} -) Phononen- Energie geschlossen (Abschnitt IV.2.5.5.2. und IV. 2.5.5.3.).

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- (1) Ginzburg, V.L., Dokl. Akad. Nauk SSSR 105, 240 (1955)
- (2) Krivoglaz, M.A., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 33, 139 (1957)
- (3) Ginzburg, V.L., A.P. Levanyuk, J. Phys. Chem. Sol. 6, 51 (1958)
- (4) Ginzburg, V.L., A.P. Levanyuk, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 39, 192 (1960)
- (5) Ginzburg, V.L., Sov. Phys. Usp. 5, 649 (1963)
- (6) Levanyuk, A.P., A.A. Sobyenin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 53, 1024 (1967)
- (7) L'vov, V.S., Sov. Phys. Sol. St. 10, 354 (1968)
- (8) Moriya, T., J. Appl. Phys. 39, 1042 (1968)
- (9) Genkin, W.M., Sov. Phys. Sol. St. 11, 2406 (1970)
- (10) Akhiezer, I.A., A.E. Ginzburg, Sov. Phys. JETP 34, 913 (1972)
Phys. Lett. 37 A, 63 (1971)
- (11) Bartis, F.J., Phys. Lett. 43 A, 61 (1973)
- (12) Bartis, F.J., J. Phys. C 6, L 295 (1973)
- (13) Iakovlev, I.A., et.al. Dokl. Akad. Nauk SSSR 107, 675 (1956)
- (14) Iakovlev, I.A., et.al. Kristallographiya 1, 123 (1956)
- (15) Iakovlev, I.A., et.al. Usp. Fiz. Nauk 69, 411 (1957)
- (16) Shapiro, S.M., H.Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. 21, 1578 (1968)
- (17) Shapiro, S.M., H.Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. 19, 361 (1967)
- (18) Steigmeier, E.F., et.al., Sol.St. Comm. 12, 1077 (1973)
- (19) Steigmeier, E.F., et.al., Conf. on Light Scattering in Solids, 396, Paris 1971
- (20) Lyons, K.B., et.al., J. Phys. C 6, L 420 (1973)
- (21) Khashkhovzev, Z.M., et.al., Sov. Phys. Sol. St. 10, 2772 (1969)
- (22) Khashkhovzev, Z.M., et.al., Sov. Phys. Sol. St. 11, 137 (1969)

- (23) Bucklish, R., Diplomarbeit, Berlin (1972)
- (24) Fisher, M.E., Rep. Progr. Phys. 30, 615 (1967)
- (25) Kadanoff, L.P., et.al., Reviews of modern Physics
39, 395 (1967)
- (26) Münster, A., Berichte der Bunsengesellschaft 76, 185 (1972)
- (27) Stierstadt, K., Physikalische Blätter 30, 9 (1974)
- (28) Stierstadt, K., Physikalische Blätter 30, 106 (1974)
- (29) Landau, L., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7, 19 (1937)
- (30) Cummins, H.Z., Light Scattering Spectroscopy of Critical Phenomena, Varenna lectures (1970)
- (31) Mc. Intyre, D., Study of Fluids by Light Scattering, Physics of Simple Liquids, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1968)
- (32) Dirac, P.A.M., The Principles of Quantum Mechanics, Oxford University Press (1958)
- (33) Hill, T.L., Statistical Mechanics, Mc. Graw Hill Book Co., New York (1956)
- (34) Fabelinskii, I.L., Molecular Scattering of Light, Plenum Press New York (1968)
- (35) Landau, L.D., E.M. Lifshitz, Statistical Physics, Pergamon Press Ltd., London (1958)
- (36) Einstein, A., Ann. Phys. 33, 1275 (1910)
- (37) Fleury, P.A., Int.J. Magn. 1, 75 (1970)
- (38) Geller, S., M.A. Gilleo, Acta Cryst. 10, 239 (1957)
- (39) Geller, S., M.A. Gilleo, J. Phys. Chem. Sol. 3, 30 (1957)
- (40) Pauthenet, R., Ann. Phys. (Paris) 3, 424 (1958)
- (41) Gonano, R., J. Appl. Phys. 37, 1322 (1966)
- (42) Anderson, E.E., Phys. Rev. 134, 1581 (1964)
- (43) Nêel, L., Ann. Phys. 3, 137 (1948)
- (44) Wojtowicz, P.J., Phys. Lett. 11, 18 (1964)

- (45) Wolfe, R., A.J. Kurtzing J. Appl. Phys. 41, 1218 (1970)
- (46) Petrov, M.P., et.al., Sov. Phys. Sol. St. 14, 87 (1972)
- (47) Kurtzing, A.J., et.al., Appl. Phys. Lett. 14, 350 (1969)
- (48) Le Craw, R.C., et.al., Appl. Phys. Lett. 14, 352 (1969)
- (49) Fleury, P.A., R. Loudon, Phys. Rev. 166, 514 (1968)
- (50) Gibbons, D.F., Phys. Rev. 115, 1194 (1959)
- (51) Wyckoff, Crystal structures, Second edition, vol.1
- (52) Höchli, U.T., J.F. Scott, Phys. Rev. Lett. 26, 1627 (1971)
- (53) Herzum, N., Dissertation, München (1972)
- (54) Ammann, H., Diplomarbeit, München (1970)
- (55) Bernal, I., et.al., Acta Cryst, 16, 849 (1963)
- (56) Claus, R., Dissertation, München (1970)
- (57) Schubert, M., Exp. Tech. Phys. 6, 203 (1958)
- (58) Poppinger, M., Diplomarbeit, München (1972)
- (59) Topp, J.A., Diplomarbeit, München (1969)
- (60) Topp, J.A., et.al., Rev. Sci. Instr. 40, 1164 (1969)
- (61) Bhagavantam, S., Proc. Ind. Acad. Sci. 11 A, 62 (1940)
- (62) Sheperd, I.W., Phys. Rev. B 5, 4524 (1972)
- (63) Meixner, A.E., R.E. Dietz, D.L. Rousseau, Phys. Rev. B
7, 3134 (1973)
- (64) Koshizuka, N., et.al., J. Phys. Soc. Japan 35, 301 (1973)
- (65) Fleury, P.A., Phys. Rev. Lett. 21, 151 (1968)
- (66) Dietz, R.E. et.al., Phys. Rev. B 4, 2302 (1971)
- (67) Chinn, S.R., et.al., J. Appl. Phys. 41, 894 (1970)
- (68) Maradudin, A.A., A.E. Fein, Phys. Rev. 128, 2589 (1962)
- (69) Leibfried, G., Sol. St. Phys. 12, 343 (1963)
- (70) Semenchenko, V.K., Sov. Phys. Doklady 1, 139 (1956)
- (71) Sosman, R.B., The Phases of Silica, Rutgers University Press,
New Brunswick, N.J. (1965)

- (72) Scott, J.F., Phys. Rev. Lett. 21, 907 (1968)
- (73) Fries, J., R. Claus, J. Raman Spectroscopy 1, 71 (1973)
- (74) Fries, J., Diplomarbeit, München (1972)
- (75) Akhiezer, I.A., D.P. Belozorov, Sov. Phys. Sol. St.
10, 2835 (1969)
- (76) Nabutovskii, V.M., Yu.G. Peisakhovich, Sov. Phys. Sol. St.
13, 2724 (1972)
- (77) Ginzburg, V.L., A.P. Levanyuk, Phys. Lett. 47 A, 345 (1974)
- (78) Baranskii, B.N., Dissertation, Moskau (1953)
- (79) Höchli, U.T., et.al., Sol. St. Comm. 8, 1487 (1970)
- (80) Young, R.A., U.S. Air Force Office of Scientific Research,
Report No. 2569 (1962), unpublished
- (81) Indenbom, V.L., Sov. Phys. Doklady 1, 79 (1956)
- (82) Kirste, R., G. Porod, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift
für Polymere 184, 1 (1962)

A N H A N G

Ergänzend zu den in Abschnitt IV.4.4. beschriebenen Untersuchungen und den dort erläuterten Meßergebnissen sowie zu den in Abschnitt V.2. durchgeführten Überlegungen zur Deutung der beobachteten anisotropen "kritischen" Lichtstreuung bei der α - β Phasenumwandlung von Quarz sei auf folgendes hingewiesen: Arnold (1) beobachtete beim α - β Phasenübergang einen diffusen "kritischen" Untergrund in Röntgenbeugungsdiagrammen. Der Autor entnimmt daraus, daß sich in der kristallographischen x-Richtung eine starke Wechselwirkung zwischen Si-O-Si-O-Ketten, die in y-Richtung liegen, ausbildet und sich die Ketten, in der yz-Ebene kooperierend, in y-Richtung verschieben. Ob das beobachtete Streuverhalten durch einen statischen Platzwechselprozeß oder durch Phänomene der Gitterdynamik ausgelöst wird, kann aus den Experimenten nicht entnommen werden. Bauer et al. (2) sowie Dorner et al. (3) führten an Quarz inelastische Streuexperimente mit Neutronen und Betrachtungen zu diesen Experimenten durch. Die Autoren fanden, daß die beobachteten Phononen-Frequenzen anisotrop und in x-Richtung besonders niedrig sind, woraus geschlossen wird, daß die optische Mode (soft mode) vorzugsweise in x-Richtung weich wird und dabei einen akustischen Dispersionszweig mitnimmt. Dieses Verhalten wird zur Deutung der in (1) beobachteten Röntgenstreuung herangezogen. Ein Anwachsen der elastischen Neutronen-Streuung, wie es für statische Unordnung in der Umgebung des Phasenumwandlungspunktes zu erwarten wäre, beobachteten die Autoren nicht. Die experimentell bestimmte

Streuleistung bei der Umwandlungstemperatur als Funktion des Energieübertrages zeigt ein Maximum bei 5 meV.

Zur Klärung der Frage, ob die in der vorliegenden Arbeit beschriebene "kritische" Lichtstreuung in der Umgebung der α - β -Phasenumwandlung von Quarz durch statische Phänomene oder durch gitterdynamische Prozesse hervorgerufen wird, muß überprüft werden, ob die Streuprozesse bei Licht-, Röntgen- oder Neutronen-Streuung verschiedene Ursachen haben. Bei einem Vergleich der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen der Autoren (1), (2) und (3) muß berücksichtigt werden, ob die verschiedenen Experimente bei derselben Temperatur T bzw. bei demselben relativen Temperaturabstand $\xi = |(T - T_c) / T_c|$ von der Umwandlungstemperatur T_c durchgeführt wurde. In Zusammenarbeit mit den Autoren von (2) und (3) (H. Jagodzinski und B. Dorner) sollen diese Fragen in nächster Zukunft geklärt werden.

- (1) Arnold, H., Zeitschrift für Kristallographie 121, 145 (1965)
- (2) Bauer, K.H.W., H. Jagodzinski, B. Dorner, H. Grimm, Phys.stat.sol. 48, 437 (1971)
- (3) Dorner, B., K.H.W. Bauer, H. Jagodzinski, H. Grimm, Ferroelectrics 7, 291 (1974)

Herrn K. Stierstadt danke ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, seine wohlwollende Betreuung und sein reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen, Herrn J. Brandmüller für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und der Einrichtungen seines Lehrstuhls zur Durchführung der Experimente sowie für seine Unterstützung beim Lösen mancher Probleme.

Bei Fräulein H. Hammer und Herrn H. Hacker möchte ich mich für viele Hinweise und Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Den Mitarbeitern der Werkstatt der Sektion Physik gilt mein Dank für die sorgfältige Anfertigung zahlreicher Bauteile für die Meßeinrichtungen.

Dem Herrn Bundesminister für Forschung und Technologie sei für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln gedankt, durch die diese Untersuchungen ermöglicht wurden.

L E B E N S L A U F

Am 21. März 1943 wurde ich, Wolf-Dieter Rabe, als Sohn des Kaufmanns Egon Rabe und seiner Ehefrau Liselotte, geb. Stiehle, in Kempten/Allgäu geboren. In Kempten besuchte ich auch vier Jahre, von 1949 bis 1953, die Volksschule. Im Jahre 1953 trat ich in die Oberrealschule Kempten ein, an der ich im Sommer 1962 die Reifeprüfung ablegte. An der Universität München begann ich im Wintersemester 1962/63 mit dem Studium der Physik, das ich im Juni 1969 mit der Diplomhauptprüfung abschloß. Im Rahmen meiner Diplomarbeit, die ich unter der Anleitung von Herrn J. Brandmüller von März 1967 bis Oktober 1968 anfertigte, beschäftigte ich mich mit Intensitätsmessungen der Ramanlinien von aromatischen Azoverbindungen und von Stilben.

Von Juli 1969 bis Juli 1974 war ich als wissenschaftlicher Angestellter bei der Sektion Physik, seit August 1974 bin ich als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten tätig. Seit Beginn meiner Tätigkeit bei der Sektion Physik war ich auch mit den Arbeiten zur vorliegenden Disseration beschäftigt. Einen Lehrauftrag an der Universität München nehme ich seit 1970 wahr.

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit fanden im Mai 1974 ihren Abschluß.

